ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

77. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

SIEBENUNDSIEBZIGSTER BAND

Mit 376 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1932

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 19. Juli 1932.

Seite

W. Heisenberg, Über den Bau der Atomkerne. I. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. Juni 1932) 1

F. Hund, Berechnung der Elektronenverteilung in einer zweiatomigen Molekel nach der Methode von Thomas und Fermi. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1932) 12

A. Jablonski, Peter Pringsheim und **R. Rompe,** Über die durch Absorption in den Na_2-Banden angeregte Banden- und Linienfluoreszenz des Natriumdampfes. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juni 1932) 26

Adolf Henrici, Die Ultraviolettabsorption der Halogenderivate des Methans. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Mai 1932) 35

Hans Küstner, Eine Verbesserung des Filterdifferenzverfahrens zur Erzielung intensiver monochromatischer Röntgenstrahlen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Mai 1932) 52

A. Langseth, Feinstruktur von Ramanbanden. II. Das Ramanspektrum von Ammoniak in wässeriger Lösung. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1932) 60

L. S. Ornstein, H. Brinkman und **A. Beunes,** Prüfung der Comptonschen Bogentheorie durch Messung der Bogengastemperatur als Funktion des Druckes. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Mai 1932) . . . 72

W. Kluge und **E. Rupp,** Elektronenbeugung und lichtelektrische Wirkung an Alkalimetalloberflächen. Erster Teil: Arbeitsmethode. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1932). 82

J. Böggild, Intensitätsmessungen im kontinuierlichen Röntgenspektrum. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Mai 1932) 100

Felix Bernstein, Verallgemeinertes Galtonbrett zur Durchführung von Funktionaltransformationen. (Aus dem Institut für mathematische Statistik, Göttingen.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1932) . . . 104

Gert Steulmann, Die Dielektrizitätskonstanten einer Anzahl von Kaliumsalzen und Alkalihalogeniden. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) (Eingegangen am 23. Mai 1932) 114

H. Schaefer, Absolutmessung der Hochfrequenzleitfähigkeit von Flüssigkeiten bei 3 m Wellenlänge. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Mai 1932) . . 117

G. Spiwak, Über die Radiometerkräfte in verdünnten Gasen. (Eingegangen am 20. Mai 1932) 123

Joh. Zirkler, Paralipómena zur Glaskette Habers. (Eingeg. am 18. Mai 1932) 126

Leopold Prásnik, Über den Ausbrennvorgang der im Vakuum geglühten Drähte. III. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1932) 127

Seite

B. Lengyel, Röntgenographische Untersuchungen über die Rolle des Kristallwassers in Zeolithen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Mai 1932) 133

Bemerkung zu der Arbeit von Herbert Meyer: Vergütungsuntersuchungen an der Zink—Aluminium-Legierung von der Zusammensetzung $Al_2 Zn_3$. . 138

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 26. Juli 1932.

E. Steudel, Atomzertrümmerungsversuche an Aluminium und Stickstoff. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Physikalisch-radioaktive Abteilung.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juni 1932.) 139

K. Wieland, Absorptions- und Fluoreszenzspektren dampfförmiger Quecksilberhalogenide. II. $HgBr_2$ und $HgCl_2$. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Mai 1932) 157

A. D. Fokker und **C. J. Gorter,** Die Kraftwirkungen zwischen bewegten Ladungen. (Eingegangen am 29. Mai 1932) 166

G. Mönch und **H. Willenberg,** Notiz zur Ultrarot-Photographie. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1932) 170

Rudolf Nestle, Verdampfungserscheinungen an Quecksilberteilchen und ihr Einfluß auf die Messung des elektrischen Elementarquantums. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1932) 174

Karl Schäfer, Verdampfungserscheinungen an Quecksilbertröpfchen. (Gekürzte Bearbeitung der Stuttgarter Dissertation 1930.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1932) 198

Alexander Nikuradse, Zur Deutung des Stromleitungsmechanismus in dielektrischen Flüssigkeiten bei hohen Feldern. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1932) 216

Karl Hecht, Zum Mechanismus des lichtelektrischen Primärstromes in isolierenden Kristallen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1932) 235

H. G. Möller und **R. Stoppel,** Ausschläge elektrischer Natur bei kurzgeschlossenen Elektrometern. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Mai 1932) 246

J. Veldkamp, Einfluß des Gittertypus auf die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1932) 250

Marin Katalinić, Flüssigkeitsströmungen und Raumladung an Drahtelektroden im Wasser. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1932) . . 257

D. P. Ray-Chaudhuri, Das Gesetz der Additivität für den Diamagnetismus. (Eingegangen am 9. Mai 1932) 271

Alexander Walther, Bemerkung zum Artikel von Herrn v. Hippel „Elektrische Festigkeit und Kristallbau". (Eingegangen am 11. Mai 1932) . 275

A. v. Hippel, Entgegnung auf die vorstehende Bemerkung von Herrn Walther. (Eingegangen am 17. Juni 1932) 277

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 2. August 1932.

Frhr. v. Göler und **G. Sachs,** Zur Kinetik von Kristallisationsvorgängen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juni 1932) 281

L. S. Ornstein und **A. A. Kruithof,** Ein Versuch über die Rekombination von Wasserstoffatomen an metallischem und oxydiertem Nickel. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichs-Universität Utrecht.) (Eingegangen am 17. Juni 1932) 287

Seite

Karl Sjögren, Über den Starkeffekt der Wasserstofflinien. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juni 1932) 290

H. Bethe und **E. Fermi,** Über die Wechselwirkung von zwei Elektronen. (Eingegangen am 9. Juni 1932) 296

Y. T. Yao, Über den inversen Starkeffekt bei den zweiten Gliedern der Hauptserien von Rubidium und Cäsium. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juni 1932) 307

H. Hönl, Eine Bemerkung zur Zerstrahlungshypothese der Materie. (Eingegangen am 10. Juni 1932) 317

Wolfgang Kroll, Ein Beitrag zur Theorie der thermoelektrischen Effekte. (Eingegangen am 7. Juni 1932) 322

A. Güntherschulze und **Herbert Schnitger,** Mindeststromstärke des normalen Kathodenfalles und der positiven Raumsäule. (Mitteilung aus dem Institut für allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1932) 333

W. Spielhagen, Die Empfindlichkeit der Nullinstrumente bei Brückenschaltungen zum Messen von Wechselspannungen. (Mitteilung aus dem Institut für allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juni 1932) 346

M. Didlaukis, Zur Wanderungsgeschwindigkeit von Elektronen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. Juni 1932) 352

Arnold Plümer, Über die Trägerbildungsspannung des Heliums. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1932) 356

L. A. Sommer, Über den langwelligen Teil des sichtbaren Spektrums des Nachthimmellichtes. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1932) 374

H. Zanstra, Über die Umkehrung gewisser radioaktiver Prozesse. (Eingegangen am 4. Juni 1932) 391

F. Lichtenberger, Remanenz und Hysteresis der Magnetostriktion bei Nickel. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juni 1932) 395

V. Weisskopf, Zur Theorie der Kopplungsbreite. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Mai 1932) 398

Luigi Piatti, Über das plastische Grenzverhalten des unter Wasser zugbeanspruchten natürlichen Steinsalzes. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1932) 401

Arun. K. Datta, Über eine quantitative Untersuchung der Absorptionsspektren von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1932) 404

Carl Leiss, Quarz-Doppel-Monochromator und Vario-Illuminator mit Spiegeln (statt Linsen) für das Gebiet von 0,2 bis 3 μ. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Juni 1932) 412

Emil Klein, Zu A. Güntherschulze: Elektronen, Protonen und der sogenannte Elektromagnetismus. (Eingegangen am 25. Juni 1932) 415

P. Selényi, Bemerkungen zu der Arbeit von R. Sewig: „Lichtelektrische Zellen mit dünnschichtigen Alkalikathoden". (Eingegangen am 2. Juni 1932) 420

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 6. August 1932.

R. Hilsch und **R. W. Pohl,** Vergleich des photographischen Elementarprozesses in Alkali- und Silbersalzen. (Eingegangen am 5. Juli 1932) 421

Rudolf Hilsch, Der Elektronenstoß an Kristallschichten zum Nachweis optischer Energiestufen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1932) . 427

Seite

Wilhelm Schütz, Über die Magnetorotation zwischen den Zeemankomponenten. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Juni 1932) 437

K. Hedfeld und **P. Lueg,** Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juni 1932) 446

E. F. M. van der Held und **L. S. Ornstein,** Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit $2P - 1S$ des Natriums durch absolute Intensitätsmessungen an Flammen. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1932) . . 459

J. A. Prins, Einfluß der Abschirmung auf die Intensitäten der Röntgendiagrammlinien. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juni 1932) 478

Otto Deutschbein, Die Deutung der linienhaften Emissions- und Absorptionsspektren der Chromphosphore. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1932) 489

T. L. de Bruin, Über das zweite Funkenspektrum des Neons, Ne III. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1932) 505

Nils Ryde, Über den Starkeffekt im Argonspektrum. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1932) 515

A. Güntherschulze und **F. Keller,** Die Abhängigkeit der Helligkeit des Elektronenstoßleuchtens des Calciumwolframates von der Energie der stoßenden Elektronen. (Mitteilung aus dem Institut für allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1932) 528

Werner Braunbek, Über Massendefekt und Bindungsenergie des Neutrons. (Eingegangen am 5. Juli 1932) 534

Frau **R. D. Schulwas-Sorokin,** Über einen charakteristischen Temperaturpunkt bei Seignettesalzkristallen. Mit 6 Abbildungen. (Eingeg. am 24. Mai 1932) 541

B. Hochberg, Über die gleichmäßige Verteilung der Beimengungen im Kristalle beim Tempern. (Vorläufige Mitteilung und Kritik der Quittnerschen Erwiderung.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. Mai 1932) . . . 547

B. Claus, Versuche an unter Einwirkung von elektrischen Wechselfeldern schwingenden Flüssigkeiten. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juni 1932) 553

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 24. August 1932.

Oskar Heil, Messung der Lebensdauer von angeregtem NO_2. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1932) 563

A. Kussmann und **H. J. Seemann,** Der Einfluß plastischer Verformung auf die Suszeptibilität dia- und paramagnetischer Metalle. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1932) 567

K. Diebner, Das Ionisationsvermögen künstlicher H-Strahlen. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1932) 581

Martin Mäder, Reichweiten und Gesamtionisation von α-Strahlen in Gasen. Mit 22 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juni 1932) 601

Peter Grassmann, Der Ramaneffekt wässeriger Nitratlösungen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juni 1932) 616

Fr. Beyerlein, Über langsame Quecksilber-Ionenstrahlen. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juni 1932) 632

Seite

Wilhelm Westphal, Elementare wellentheoretische Ableitung der Abbildungsverhältnisse bei Hohlspiegeln und Linsen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juli 1932) 644

H. O. Kneser und **J. Zühlke,** Einstelldauer der Schwingungsenergien bei CO_2 und N_2O. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. Juli 1932) . . . 649

R. Glocker, Quantenphysik der biologischen Röntgenstrahlenwirkung. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1932) 653

W. Holzer, Optische Untersuchung der Funkenzündung in Luft von Atmosphärendruck mittels des unterdrückten Durchbruchs. (Mitteilung aus dem Hochspannungsinstitut der Technischen Hochschule Berlin.) Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1932) 676

G. R. Wait, Das anomale Verhalten der magnetischen Permeabilität des Eisens in hochfrequenten Feldern. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 18. April 1932) 695

K. Murakawa, Bemerkung zu der Arbeit von H. Schüler und E. G. Jones: Hyperfeinstrukturen und Kernmomente des Quecksilbers. II. (Eingegangen am 6. Juni 1932) 699

H. Schüler und **E. G. Jones,** Erwiderung auf die vorstehende Bemerkung Herrn Murakawas. (Eingegangen am 30. Juni 1932) 701

Berichtigung zu der Arbeit von K. Wieland: Arbsorptions- und Fluoreszenzspektren dampfförmiger Quecksilberhalogenide. I. HgJ_2 702

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 3. September 1932.

A. Güntherschulze und **F. Keller,** Der Normalgradient der Gase. (Supraleitung in Edelgasen.) (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1932) 703

W. Lenz, Über die Anwendbarkeit der statistischen Methode auf Ionengitter. (Eingegangen am 14. Mai 1932) 713

Hans Jensen, Die Ladungsverteilung in Ionen und die Gitterkonstante des Rubidiumbromids nach der statistischen Methode. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1932) 722

P. Görlich und **E. Lau,** Quantitative Messungen mit dem Multiplexinterferenzspektroskop. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juni 1932) 746

Hermann Krefft, Über das Wiedervereinigungsspektrum der positiven Säule in Metalldämpfen mit Dublettserien. (Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H., Osram-Konzern, Berlin.) Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juni 1932) 752

Ig. Tamm und **D. Blochinzev,** Über die Austrittsarbeit der Elektronen aus Metallen. (Eingegangen am 4. Juli 1932) 774

Osvald Lundquist, Röntgenemissionsspektrum und chemische Bindung. I. Über Fluoreszenzanregung des $K\alpha_1\,\alpha_2$-Dubletts des Schwefels. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juli 1932) 778

L. S. Ornstein und **P. J. Haringhuizen,** Optische Bestimmung der Temperatur in Entladungsröhren. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichs-Universität Utrecht.) Mit 2 Abbild. (Eingeg. am 15. Juli 1932) 788

J. Genard, Über die Auslöschung der Fluoreszenz des Joddampfes durch hohe magnetische Felder. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. Juli 1932) 791

Seite

J. A. Prins und **A. J. Takens**, Die Emissionsreihen im ultraweichen Röntgengebiet. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1932) 795

H. Schüler und **E. G. Jones**, Über Störungen von Hyperfeinstrukturtermen des Quecksilbers. (Mitteilung aus dem Astrophysikalischen Observatorium-Einstein-Institut, Potsdam.) Mit 6 Abbildungen. (Eingeg. am 22. Juli 1932) 801

H. Casimir, Bemerkung zur Theorie der Störungen in Hyperfeinstrukturen. (Eingegangen am 22. Juli 1932) 811

L. Tuwim, Über die Anwendungsgrenzen der mathematischen Theorien des vertikalen Zählrohreffekts der Höhenstrahlung und der Höhenstrahlungskoinzidenzen. (Eingegangen am 3. August 1932) 815

Z. Ollano, Über den spektroskopischen Nachweis der Existenz des Hydroxoniumions $(H_3O)^+$. Ramaneffekt von Überchlorsäure und Perchloraten. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. Juli 1932) 818

H. A. Schwab, Über die Auswirkung der (geordneten) Rekombination freier Ladungsträger und einen äquivalenten Effekt. (Eingeg. am 25. Juli 1932) 823

Paolo Straneo, Einheitliche Feldtheorie der Gravitation und der Elektrizität. (Eingegangen am 1. August 1932) 829

Berichtigung zu der Arbeit von C. Leiss: Quarz-Doppel-Monochromator und Vario-Illuminator mit Spiegeln (statt Linsen) für das Gebiet von 0,2 bis 3 μ 833

Autorenregister 834

Über den Bau der Atomkerne. I.

Von **W. Heisenberg** in Leipzig.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. Juni 1932.)

Es werden die Konsequenzen der Annahme diskutiert, daß die Atomkerne aus Protonen und Neutronen ohne Mitwirkung von Elektronen aufgebaut seien. § 1. Die Hamiltonfunktion des Kerns. § 2. Das Verhältnis von Ladung und Masse und die besondere Stabilität des He-Kerns. § 3 bis 5. Stabilität der Kerne und radioaktive Zerfallsreihen. § 6. Diskussion der physikalischen Grundannahmen.

Durch die Versuche von Curie und Joliot[1]) und deren Interpretation durch Chadwick[2]) hat es sich herausgestellt, daß im Aufbau der Kerne ein neuer fundamentaler Baustein, das Neutron, eine wichtige Rolle spielt. Dieses Ergebnis legt die Annahme nahe, die Atomkerne seien aus Protonen und Neutronen ohne Mitwirkung von Elektronen aufgebaut[3]). Ist diese Annahme richtig, so bedeutet sie eine außerordentliche Vereinfachung für die Theorie der Atomkerne. Die fundamentalen Schwierigkeiten, denen man in der Theorie des β-Zerfalls und der Stickstoffkernstatistik begegnet, lassen sich nämlich dann reduzieren auf die Frage, in welcher Weise ein Neutron in Proton und Elektron zerfallen kann und welcher Statistik es genügt, während der eigentliche Aufbau der Kerne nach den Gesetzen der Quantenmechanik aus den Kraftwirkungen zwischen Protonen und Neutronen beschrieben werden kann.

§ 1. Für die folgenden Überlegungen wird angenommen, daß die Neutronen den Regeln der Fermistatistik folgen und den Spin $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ besitzen. Diese Annahme wird notwendig sein, um die Statistik des Stickstoffkerns zu erklären, und entspricht den empirischen Ergebnissen über die Kernmomente. Wollte man das Neutron als zusammengesetzt aus Proton und Elektron auffassen, so müßte man daher dem Elektron Bosestatistik und Spin Null zuschreiben. Es erscheint aber nicht zweckmäßig, ein solches Bild näher auszuführen. Vielmehr soll das Neutron als selbständiger Fundamentalbestandteil betrachtet werden, von dem allerdings angenommen wird, daß er unter geeigneten Umständen in Proton und Elektron auf-

[1]) I. Curie u. F. Joliot, C. R. **194**, 273, 876, 1932.
[2]) J. Chadwick, Nature **129**, 312, 1932.
[3]) Vgl. auch D. Iwanenko, ebenda S. 798.

spalten kann, wobei vermutlich die Erhaltungssätze für Energie und Impuls nicht mehr anwendbar sind[1]).

Von den Kraftwirkungen der elementaren Kernbausteine aufeinander betrachten wir zunächst die zwischen Neutron und Proton. Bringt man Neutron und Proton in einen mit Kerndimensionen vergleichbaren Abstand, so wird — in Analogie zum H_2^+-Ion — ein Platzwechsel der negativen Ladung eintreten, dessen Frequenz durch eine Funktion $\frac{1}{h} J(r)$ des Abstandes r der beiden Teilchen gegeben ist. Die Größe $J(r)$ entspricht dem Austausch- oder richtiger Platzwechselintegral der Molekültheorie. Diesen Platzwechsel kann man wieder durch das Bild der Elektronen, die keinen Spin haben und den Regeln der Bosestatistik folgen, anschaulich machen. Es ist aber wohl richtiger, das Platzwechselintegral $J(r)$ als eine fundamentale Eigenschaft des Paares Neutron und Proton anzusehen, ohne es auf Elektronenbewegungen reduzieren zu wollen.

Ähnlich wird die Wechselwirkung zweier Neutronen durch eine Wechselwirkungsenergie $-K(r)$ beschrieben werden, wobei man wegen der Analogie zum H_2-Molekül annehmen kann, daß diese Energie zu einer Anziehungskraft zwischen den Neutronen führt[2]). Endlich bezeichnen wir den Massendefekt des Neutrons relativ zum Proton (im Energiemaß) mit D. Es wird nun weiter angenommen, daß außer den durch die Funktionen $J(r)$ und $K(r)$ gegebenen Kraftwirkungen und der Coulombschen Abstoßung e^2/r zwischen je zwei Protonen keine merklichen Kraftwirkungen zwischen den Bausteinen des Kerns auftreten sollen. Ferner sollen alle relativistischen Effekte, also auch die Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn vernachlässigt werden. Über die Funktionen $J(r)$ und $K(r)$ lassen sich nur einige ganz allgemeine Aussagen machen. Man wird vermuten, daß sie in Bereichen der Ordnung 10^{-12} cm mit wachsendem r rasch nach Null absinken. Ferner soll in Analogie zu den Molekülen angenommen werden, daß für normale Werte von r die Funktion $J(r)$ größer ist als $K(r)$; diese Annahme erweist sich später als wichtig. Der Massendefekt D des Neutrons dürfte klein gegen die gewöhnlichen Massendefekte der Elemente sein.

Um nun die Hamiltonfunktion des Atomkerns aufzuschreiben, erweisen sich folgende Variablen als zweckmäßig: Jedes Teilchen im Kern wird charakterisiert durch fünf Größen, die drei Ortskoordinaten $(x, y, z) = \mathfrak{r}$, den Spin σ^z in der z-Richtung und durch eine fünfte Zahl ϱ^ζ, die der beiden

[1]) Vgl. N. Bohr, Faraday Lecture, Journ. Chem. Soc. 1932, S. 349.

[2]) Für den Hinweis hierauf und für manche anderen wertvollen Diskussionen möchte ich Herrn W. Pauli herzlich danken.

Werte $+1$ und -1 fähig ist. $\varrho^\zeta = +1$ soll bedeuten, das Teilchen sei ein Neutron, $\varrho^\zeta = -1$ bedeutet, das Teilchen sei ein Proton. Da in der Hamiltonfunktion wegen des Platzwechsels auch Übergangselemente von $\varrho^\zeta = +1$ nach $\varrho^\zeta = -1$ vorkommen, erweist es sich als zweckmäßig, auch die Matrizen

$$\varrho^\xi = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \varrho^\eta = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \quad \varrho^\zeta = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$$

einzuführen. Der Raum der ξ, η, ζ hat aber natürlich nichts mit dem wirklichen Raum zu tun.

In diesen Variablen lautet die vollständige Hamiltonfunktion der Kerne (M Protonenmasse, $r_{kl} = |\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_l|$, $\mathfrak{p}_k$ Impuls des Teilchens k):

$$\left.\begin{aligned} H = \frac{1}{2M}\sum_k \mathfrak{p}_k^2 &- \frac{1}{2}\sum_{k>l} J(r_{kl})\,(\varrho_k^\xi \varrho_l^\xi + \varrho_k^\eta \varrho_l^\eta) \\ &- \frac{1}{4}\sum_{k>l} K(r_{kl})\cdot(1+\varrho_k^\zeta)(1+\varrho_l^\zeta) \\ &+ \frac{1}{4}\sum_{k>l}\frac{e^2}{r_{kl}}(1-\varrho_k^\zeta)(1-\varrho_l^\zeta) \\ &- \frac{1}{2}D\sum_k (1+\varrho_k^\zeta). \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Von den fünf Gliedern bedeutet das erste die kinetische Energie der Teilchen, das zweite die Platzwechselenergien, das dritte die Anziehungskräfte der Neutronen, das vierte die Coulombsche Abstoßung der Protonen, das fünfte die Massendefekte der Neutronen.

Es entsteht nun die rein mathematische Aufgabe, aus Gleichung (1) Schlüsse über den Bau der Kerne zu ziehen.

§ 2. Wir betrachten im folgenden einen Kern, der aus n Partikeln besteht, und zwar aus n_1 Neutronen und n_2 Protonen. $n_1 = \frac{1}{2}\sum_k (1+\varrho_k^\zeta)$ ist mit H in Gleichung (1) vertauschbar, also eine Integrationskonstante, ebenso n_2. Vernachlässigt man zunächst die letzten drei Glieder in (1) und behält nur die beiden ersten bei, so bleibt die Energie bei Vorzeichenumkehr von $\sum \varrho_k^\zeta$ aus Symmetriegründen unverändert. Dem Wert $\sum_k \varrho_k^\zeta = 0$ entspricht also sicher ein Extremwert der Energie. Da für $\sum_k \varrho_k^\zeta = n$ in dieser Näherung überhaupt keine Bindungsenergie auftritt, so wird im allgemeinen der *Minimalwert* aller Energien zu $\sum_k \varrho_k^\zeta = 0$ gehören. Man kann den Sachverhalt auch so ausdrücken: Die ersten beiden

Glieder der Hamiltonfunktion sind völlig symmetrisch in Protonen und Neutronen. Das durch Platzwechselintegrale erreichbare Minimum der Energie bekommt man daher dann, wenn der Kern aus ebenso vielen Neutronen wie Protonen besteht. Dieses Resultat paßt gut zu dem experimentellen Befund, daß die Masse der Atomkerne im allgemeinen etwa doppelt so groß ist, wie ihre Ladung (in den Einheiten von Ladung und Masse des Protons). Durch die drei letzten Glieder der Gleichung (1) wird das dem Energieminimum entsprechende Verhältnis von Neutronenzahl zu Protonenzahl zugunsten der ersteren verschoben, und zwar mit wachsender Gesamtanzahl n in immer steigendem Maße wegen der Coulombkräfte der Protonen. Eine ins einzelne gehende Anwendung dieses Ergebnisses auf die Frage, welche Atomkerne in der Natur vorkommen können und welche nicht, setzt eine ausführliche Diskussion der Kernstabilität voraus und soll erst in § 3 bis 5 durchgeführt werden.

Der einzige Kern, für den sich die Lösung von (1) noch unmittelbar angeben läßt, ist das Ureysche Wasserstoffisotop[1]) vom Gewicht 2. Es besteht aus einem Proton und einem Neutron, und die Wellenfunktion $\psi(\mathfrak{r}_1 \varrho_1^{\zeta}, \mathfrak{r}_2 \varrho_2^{\zeta})$, welche Gleichung (1) löst, läßt sich in Analogie zum Helium-Problem der Quantenmechanik stets in der Form schreiben:

$$\psi(\mathfrak{r}_1 \varrho_1^{\zeta}, \mathfrak{r}_2 \varrho_2^{\zeta}) = \varphi(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2) \cdot (\alpha(\varrho_1^{\zeta}) \beta(\varrho_2^{\zeta}) \pm \alpha(\varrho_2^{\zeta}) \beta(\varrho_1^{\zeta})). \tag{2}$$

Hier ist zur Abkürzung gesetzt:

$$\left.\begin{aligned} \alpha(\varrho) &= \delta_{\varrho, 1}, \\ \beta(\varrho) &= \delta_{\varrho, -1}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Anziehung der beiden Teilchen resultiert, wenn in der Klammer der rechten Seite von (2) das positive Zeichen gewählt wird. $\varphi(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2)$ genügt dann der Wellengleichung:

$$\left\{\frac{1}{2M}(\mathfrak{p}_1^2 + \mathfrak{p}_2^2) - J(r_{12}) - D - W\right\} \varphi(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2) = 0. \tag{4}$$

Im energetisch tiefsten Zustand ist $\varphi(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2)$ symmetrisch in $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_2$, was wegen des Spins trotz der Fermistatistik der Teilchen möglich ist.

Eine genauere mathematische Untersuchung des He-Kerns nach Gleichung (1) soll einstweilen nicht unternommen werden. Nur folgende qualitative Überlegungen sollen hier Platz finden: Betrachtet man zunächst Kerne, die nur aus Neutronen bestehen, so erkennt man, daß ein Kern aus zwei Neutronen nach Gleichung (1) ein besonders stabiles Gebilde sein müßte, da die Eigenfunktion des Systems in *zwei* Neutronen (d. h. in ihren

[1]) H. Urey, F. Brickwedde u. G. Murphy, Phys. Rev. **39**, 164, 1932; **40**, 1, 464, 1932.

Koordinaten $\mathfrak{r}$ und ϱ), aber wegen des Pauliprinzips nicht in mehr als zwei Neutronen, symmetrisch sein darf. [Der Umstand, daß solche nur aus Neutronen bestehende Kerne aus anderen, nicht in Gleichung (1) enthaltenen Gründen labil sind, soll erst später besprochen werden und spielt für das Folgende keine Rolle.] Aus demselben Grund wird man annehmen dürfen, daß der He-Kern, der aus zwei Protonen und zwei Neutronen besteht, wegen des Pauliprinzips die Rolle einer „abgeschlossenen Schale" spielt und besonders stabil ist, wie ja auch die Erfahrung lehrt. Dem entspricht auch, daß sein Gesamtspin verschwindet.

Ferner soll die Kraftwirkung untersucht werden, die zwei Kerne in größerem Abstand aufeinander ausüben. Es sei angenommen, daß für jeden der beiden Kerne $\sum \varrho^\zeta = 0$, d. h. die Neutronenzahl gleich der Protonenzahl ist. Die Wechselwirkungsenergie der Kerne, die als kleine Störung betrachtet werden kann, hat nach (1) die Form

$$\left.\begin{aligned} H^{(1)} = &-\frac{1}{2}\sum_{k\,k'} J(r_{kk'})\,(\varrho_k\,\varrho^\xi_{k'} + \varrho^\eta_k\,\varrho^\eta_{k'}) \\ &-\frac{1}{4}\sum_{k\,k'} K(r_{kk'})\,(1+\varrho^\zeta_k)\,(1+\varrho^\zeta_{k'}) \\ &+\frac{1}{4}\sum_{k\,k'} \frac{e^2}{r_{kk'}}\,(1-\varrho^\zeta_k)\,(1-\varrho^\zeta_{k'}). \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Hierbei bezieht sich der Index k auf die Teilchen des einen, der Index k' auf die Teilchen des anderen Kerns. Bildet man den zeitlichen Mittelwert von (5) über die ungestörte Bewegung der Kerne, so bleibt eine mittlere Coulombsche Abstoßung der Kerne und eine mittlere Anziehung der Neutronen übrig, wobei die erstere für große, die letztere für kleine Abstände überwiegt. Der zeitliche Mittelwert des an sich größten ersten Gliedes in (5) verschwindet, da der Erwartungswert von ϱ^ξ verschwindet, wenn $\sum \varrho^\zeta = 0$ bekannt ist (dies folgt am einfachsten aus der Symmetrie des Problems im ξ, η, ζ-Raum um die ζ-Achse). Führt man dagegen die Störungsrechnung bis zur zweiten Näherung durch, so geben die Übergangselemente des ersten Gliedes in (5) Anlaß zu einer Anziehung vom Typus der van der Waalsschen Kräfte; denn die Energiestörung zweiter Ordnung hat stets die Form:

$$W^{(2)}_k = -\sum_l \frac{|H^{(1)}_{kl}|^2}{h\,\nu_{kl}}. \tag{6}$$

Zwei Kerne stoßen sich also in großem Abstand vermöge ihrer Ladung ab, in kleinem Abstand werden sie durch eine van der Waalssche Anziehung und durch die Anziehung der Neutronen aneinander gebunden.

§ 3. Nach den bisher durchgeführten Überlegungen wird man sich den Kern vorstellen dürfen als ein Gebilde, das im allgemeinen etwas mehr Neutronen als Protonen enthält und in dem je zwei Protonen und zwei Neutronen zu besonders stabilen Konfigurationen, den α-Teilchen, zusammengefaßt sind. Es soll nun die Frage untersucht werden, unter welchen Bedingungen ein solcher Kern stabil ist und in welcher Weise er bei Instabilität zerfallen kann.

Betrachten wir zunächst einen Kern, der nur aus Neutronen besteht; wegen der durch das dritte Glied in Gleichung (1) gegebenen Neutronenanziehung wäre ein solcher Kern scheinbar stabil, da es Arbeit kosten würde, ein Neutron aus dem Kern zu entfernen. Wohl aber würde man Energie gewinnen, wenn man ein Neutron aus dem Kern entfernen und ein Proton hinzufügen würde, da der Gewinn beim Zufügen des Protons den Verlust bei Wegnahme des Neutrons überkompensiert; dies gilt unter unserer Annahme, daß die Platzwechselkräfte die Anziehungskräfte zwischen den Neutronen überwiegen. Man wird daher annehmen dürfen, daß ein solcher Kern durch Aussendung von β-Strahlung zerfallen würde. Obwohl also die Anwendbarkeit von Energie- und Impulssatz auf den Zerfall eines Neutrons nach den experimentellen Befunden über die kontinuierlichen β-Strahlspektren durchaus fraglich erscheint, so soll hier doch insoweit von einer Energiebilanz der β-Strahlung Gebrauch gemacht werden, als behauptet wird: Ein β-Zerfall findet dann und nur dann statt, wenn die Ruhmasse des betrachteten Kerns größer ist als die Summe der Ruhmasse des durch β-Zerfall entstehenden Kerns und der Ruhmasse des Elektrons. Diese Annahme ist auch bisher in der Theorie des Atomkerns üblich gewesen[1]). Zu ihrer Begründung kann man anführen, daß ein Neutron in Analogie zu quantenmechanischen Systemen wohl auch bei Einwirkung eines starken elektrischen Feldes ab und zu spontan zerfallen würde. Ist nun die Energiebilanz im oben beschriebenen Sinne positiv, so bedeutet dies: Auf das Neutron wirkt im Kern ein Kraftfeld, das es — ähnlich, wie ein elektrisches Feld dies tut — zu zerlegen sucht. Ist die Energiebilanz (die ja stets scharf definiert ist) negativ, so wirkt keine solche Kraft.

Unter Voraussetzung der eben diskutierten Annahme über die Stabilität der Kerne gegenüber dem β-Zerfall wird man daher schließen dürfen: Der zunächst nur aus Neutronen bestehende Kern wird so lange Neutronen in Protonen durch Aussendung von β-Strahlen verwandeln, bis die Energie, die durch Zufügung eines Protons gewonnen wird, genau gleich groß ist

[1]) G. Gamow, Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität. Leipzig 1932.

wie die Energie, die beim Abreißen des Neutrons aufgewendet werden muß, also bis das Minimum der bei konstanter Teilchenzahl gezeichneten Energiekurve erreicht ist. Bei noch geringeren Neutronenzahlen ist der Kern jedenfalls gegen β-Zerfall stabil.

Die Lage des Minimums als Funktion der Ordnungszahl kann man etwa folgendermaßen abschätzen: Der Gewinn an Platzwechselenergie, der beim Zufügen eines Protons frei wird, kann — wenn man annimmt, daß die Funktion $J(r)$ mit wachsendem Abstand hinreichend rasch verschwindet — bei schweren Kernen im wesentlichen nur von dem Verhältnis n_1/n_2 der Neutronenzahl zur Protonenzahl abhängen; er wird also durch eine Funktion $f(n_1/n_2)$ gegeben sein. Ebenso wird der Energieverlust, der mit dem Abreißen eines Neutrons verbunden ist, für schwere Kerne einem nur von n_1/n_2 abhängigen Wert $g(n_1/n_2)$ zustreben. Schließlich ist beim Zufügen des Protons noch gegen die elektrostatischen Kräfte die Energie

$$\frac{n_2 e^2}{R} \sim \text{const} \cdot \frac{n_2}{\sqrt[3]{n}}$$

aufzuwenden (R bedeutet den Kernradius und wird hier näherungsweise proportional $\sqrt[3]{n}$ gesetzt). Die Lage des Minimums wird also durch die Gleichung gegeben:

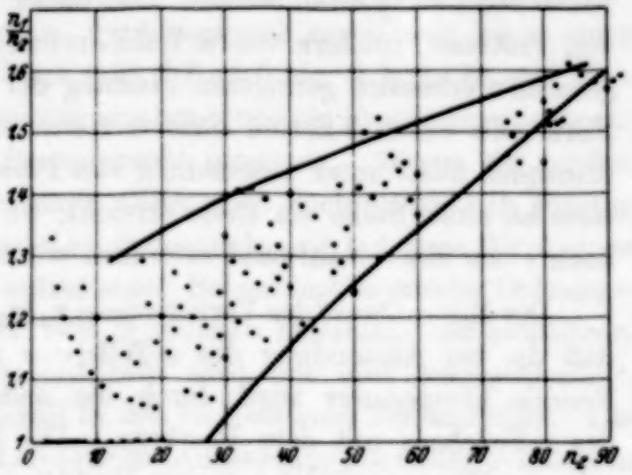


Fig. 1.

$$f\left(\frac{n_1}{n_2}\right) = g\left(\frac{n_1}{n_2}\right) + \text{const} \cdot \frac{n_2}{\sqrt[3]{n}}. \tag{7}$$

Nimmt man an, daß $f(n_1/n_2)$ und $g(n_1/n_2)$ näherungsweise als lineare Funktionen von n_1/n_2 betrachtet werden können, so erhält man in dieser Näherung

$$\frac{n_1}{n_2} = C_1 + C_2 \frac{n_2}{\sqrt[3]{n}}, \tag{8}$$

wobei C_1 und C_2 Konstanten sind.

In Fig. 1 ist zu jeder Kernladungszahl der Maximalwert und der Minimalwert des Verhältnisses n_1/n_2 aufgetragen, der für das betreffende Element beobachtet ist. Diese Werte schwanken noch sehr stark, was

zum Teil wohl darauf zurückzuführen ist, daß für viele Elemente noch stabile Isotope existieren können, die wegen ihrer Seltenheit bisher nicht bemerkt wurden. Zum Vergleich mit (8) wurde durch die höchstgelegenen Punkte eine Kurve vom Typus (8) mit den Konstanten $C_1 = 1{,}173$, $C_2 = 0{,}0225$ gezogen. Der qualitative Verlauf des Verhältnisses n_1/n_2 im System der Kerne wird also durch eine Kurve der Art (8) gut wiedergegeben.

§ 4. Sinkt der Wert des Verhältnisses n_1/n_2 unter einen bestimmten kritischen Wert, so kann insbesondere bei schweren Kernen die Coulombsche Abstoßung der positiven Ladungen im Verhältnis zu den Platzwechsel- und Neutronenkräften so groß werden, daß der Kern durch Aussendung von α-Teilchen spontan zerfällt. Daß dieser Zerfall nicht unter Aussendung von Protonen, sondern von α-Teilchen erfolgt, ergibt sich aus der im allgemeinen erheblich geringeren Bindung der α-Teilchen an den Kern. Die Kerne, die durch β-Zerfall höherer Kerne entstanden sind, könnten sogar prinzipiell nicht unter Aussendung von Protonen zerfallen, da der β-Zerfall stets an einer Stelle ein Ende erreicht, wo die Entfernung eines Protons noch einen Energieaufwand erfordern würde.

Der Minimalwert des Verhältnisses n_1/n_2 ergibt sich aus der Bedingung, daß die bei Aussendung des α-Teilchens zu gewinnende Coulombsche Energie kompensiert wird durch die anderen Wechselwirkungsenergien des α-Teilchens mit dem Restkern. Die letzteren Energien werden bei schweren Kernen wieder nur vom Verhältnis n_1/n_2 abhängen. Nimmt man wieder die Abhängigkeit näherungsweise als linear an, so kommt man wie in (8) zu einer Gleichung:

$$\frac{n_1}{n_2} = c_1 + c_2 \frac{n_2}{\sqrt[3]{n}}. \tag{9}$$

In Fig. 1 wurde die Kurve (9) mit den Konstanten $c_1 = 0{,}47$, $c_2 = 0{,}077$ eingezeichnet, die ungefähr die Lage der tiefstgelegenen Punkte wiedergibt. Bei der Beurteilung der beiden Kurven in Fig. 1 ist zu beachten, daß die vier Konstanten C_1, C_2, c_1, c_2 empirisch bestimmt wurden, daß die Gleichungen (8) und (9) nur Näherungslösungen darstellen und daß schließlich — und dies ist der wichtigste Punkt — in einer entwickelten Theorie die Stabilität eines Kerns nicht allein vom Wert des Verhältnisses n_1/n_2, sondern auch von feineren Zügen der Kernstruktur abhängen muß. Die beiden Kurven haben daher als Stabilitätsgrenzen für β- und α-Zerfall nur qualitative Bedeutung. In dem Gebiet, wo die beiden Kurven einander nahe-

kommen, liegen die radioaktiven Elemente, und das Verhalten dieser Elemente soll im folgenden noch genauer diskutiert werden.

§ 5. Schon ein oberflächlicher Blick auf die Fig. 1 lehrt, daß bei den radioaktiven Elementen der Wert des Verhältnisses n_1/n_2 allein nicht genügt, um die Stabilität der Kerne zu beurteilen. Die kritischen Verhältniszahlen liegen in den drei radioaktiven Familien an verschiedenen Stellen und selbst innerhalb der einzelnen radioaktiven Zerfallsreihe hängt die Stabilität gegenüber β-Zerfall noch an speziellen Eigenschaften des Kerns, die sogleich zu diskutieren sind. Nehmen wir etwa an, daß am Anfang einer Zerfallsreihe ein Kern mit gerader Protonenzahl steht und daß dieser noch stabil ist gegenüber β-Zerfall. Durch Aussendung von α-Teilchen wird sich dieser Kern in Kerne geringerer Protonen- und Neutronenzahl verwandeln, und das Verhältnis n_1/n_2 wird hierdurch anwachsen, bis es einen kritischen Wert übersteigt. Dann tritt β-Zerfall ein, d. h. es ist nun eben energetisch günstig, ein Neutron wegzunehmen und ein Proton hinzuzufügen; nach diesem Zerfall ist die Protonenzahl ungerade. Wegen der großen Stabilität des He-Kerns ist es dann sicher auch noch energetisch günstig, ein zweites Neutron in ein Proton zu verwandeln und auf diese Weise einen He-Kern im Innern des Kerns aufzubauen. Bei anfänglich gerader Ordnungszahl kann der Kern also stets *zwei* β-Teilchen hintereinander emittieren, bei anfänglich ungerader Protonenzahl wird nur *eins* ausgeschleudert. Diese Regel bestätigt sich überall in den radioaktiven Zerfallsreihen. Das kritische Verhältnis n_1/n_2 liegt also für die Aussendung des ersten β-Teilchens höher als für die Aussendung des zweiten. Nach Aussendung der beiden β-Teilchen wird im allgemeinen das Verhältnis n_1/n_2 soweit gesunken sein, daß nun kein weiterer β-Zerfall eintritt. Wohl aber kann sich dann ein Zerfall durch α-Strahlung anschließen, der das Verhältnis n_1/n_2 allmählich wieder erhöht, bis es zum zweiten Mal den kritischen Wert (und zwar den für gerade Protonenzahl) überschreitet; dann tritt wieder β-Zerfall ein, usw. Schließlich wird der Kern an irgendeiner Stelle stabil. Es kommt auch vor, daß ein Kern sowohl durch Aussendung von β-Strahlen wie von α-Strahlen zerfallen kann; dort treten dann die bekannten Verzweigungen auf, die hier nicht weiter diskutiert werden sollen. Die Tabelle 1 gibt für die drei radioaktiven Zerfallsreihen die Ordnungszahl n_2, die Neutronenzahl n_1 und das Verhältnis n_1/n_2 an. Die Verhältniszahlen, für die β-Zerfall eintritt, sind fettgedruckt. Man entnimmt aus der Tabelle, daß in der Tat die zweite β-Labilität der Zerfallsreihen (bei den *B*-Produkten) genau an der Stelle eintritt, wo das Verhältnis n_1/n_2 den durch die erste β-Labilität bestimmbaren kritischen Wert überschreitet. Nur die dritte β-Labilität

in der Radiumreihe (bei Ra D) läßt sich durch diese einfache Vorstellung nicht deuten.

Tabelle 1.

Thoriumreihe				Radiumreihe				Actiniumreihe			
Element	n_2	n_1	n_1/n_2	Element	n_2	n_1	n_1/n_2	Element	n_2	n_1	n_1/n_2
Th	90	142	1,579	U_I	92	146	1,588	Pa	91	144	1,582
α				α				α			
M Th_1	88	140	**1,591**	U X_1	90	144	**1,600**	Ac	89	142	**1,596**
β				β				β			
M Th_2	89	139	**1,562**	U X_2	91	143	**1,571**	Ra Ac	90	141	1,567
β				β				α			
Ra Th	90	138	1,533	U_{II}	92	142	1,544	Ac X	88	139	1,580
α				α				α			
Th X	88	136	1,545	Jo	90	140	1,556	Ac Em	86	137	1,593
α				α				α			
Th Em	86	134	1,558	Ra	88	138	1,569	Ac A	84	135	1,608
α				α				α			
Th A	84	132	1,571	Ra Em	86	136	1,582	Ac B	82	133	**1,622**
α				α				β			
Th B	82	130	**1,587**	Ra A	84	134	1,595	Ac C	83	132	**1,590**
β				α				β			
Th C	83	129	**1,555**	Ra B	82	132	**1,610**	Ac C'	84	131	1,560
β				β				α			
Th C'	84	128	1,524	Ra C	83	131	**1,579**	Ac D	82	129	1,573
α				β							
Th D	82	126	1,537	Ra C'	84	130	1,548				
				α							
				Ra D	82	128	**1,561**				
				β							
				Ra E	83	127	**1,530**				
				β							
				Ra F	84	126	1,500				
				α							
				Ra G	82	124	1,512				

Die kritischen Verhältnisse für den β-Zerfall bei gerader bzw. ungerader Protonenzahl sind also ungefähr in der Thoriumreihe 1,585 bzw. 1,55, in der Radiumreihe 1,595 bzw. 1,57, in der Actiniumreihe 1,62 bzw. 1,59. Der β-Zerfall des Ra D lehrt uns allerdings, daß außer der Zahl n_1/n_2 und der besonderen Stabilität des He-Kerns noch andere Struktureigenschaften der Kerne für ihre Stabilität eine Rolle spielen können.

§ 6. Zum Schluß soll noch kurz auf die Frage eingegangen werden, welches die prinzipiellen Genauigkeitsgrenzen sind, innerhalb deren eine Hamiltonfunktion des Kerns vom Typus (1) das physikalische Verhalten der Kerne sinngemäß beschreiben kann. Betrachtet man die Kerne als analog zu Molekülen, und vergleicht die Neutronen mit Atomen, so kommt man zu dem Schluß, daß Gleichung (1) nur gelten kann, wenn die Bewegung der Protonen langsam relativ zur Bewegung des Elektrons im Neutron

erfolgt; d. h. die Protonengeschwindigkeit muß klein sein gegen die Lichtgeschwindigkeit. Aus diesem Grunde hatten wir alle relativistischen Glieder in der Hamiltonfunktion (1) fortgelassen. Der Fehler, den man hierbei begeht, ist von der Größenordnung $(v/c)^2$, also etwa 1 %. In dieser Näherung kann sozusagen das Neutron noch als statisches Gebilde aufgefaßt werden, wie wir es oben getan haben. Man muß sich aber darüber klar sein, daß es andere physikalische Phänomene gibt, bei denen das Neutron nicht mehr als statisches Gebilde betrachtet werden kann und von denen dann Gleichung (1) keine Rechenschaft geben kann. Zu diesen Phänomenen gehört z. B. der Meitner-Hupfeld-Effekt, die Streuung von γ-Strahlen an Kernen. Ebenso gehören alle die Experimente dazu, bei denen die Neutronen in Protonen und Elektronen zerlegt werden können; ein Beispiel hierfür bildet die Bremsung von Höhenstrahlungselektronen beim Durchgang durch Atomkerne. Für die Diskussion solcher Versuche wird daher ein genaueres Eingehen auf die fundamentalen Schwierigkeiten, die in den kontinuierlichen β-Strahlspektren in Erscheinung treten, unerläßlich.

Berechnung der Elektronenverteilung in einer zweiatomigen Molekel nach der Methode von Thomas und Fermi.

Von **F. Hund** in Leipzig.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1932.)

Bei gegebenem Kernabstand und gegebener Kernladung besteht die Berechnung des Potentials und der Elektronenverteilung in einer neutralen Molekel mit zwei gleichen Kernen in der Lösung der Differentialgleichung $\Delta u = \gamma u^{3/2}$, deren Parameter γ von dem besonderen Fall abhängt, mit Randbedingungen, die vom besonderen Fall nicht abhängen. Für zwei Parameterwerte (die der N_2- und ungefähr der F_2-Molekel entsprechen) wird die Gleichung durch ein Näherungsverfahren gelöst. Die Rechnung ist zwar mühsam; das Ergebnis zeigt aber, daß das Potential in guter Näherung sich als Summe zweier kugelsymmetrisch um je einen Kern verteilter Funktionen schreiben läßt, die sich mit geringerer Schwierigkeit berechnen lassen.

1. Allgemeines. Darüber, wie die Elektronenverteilung in einer Molekel von der Summe der Verteilungen in den einzelnen Atomen abweicht, ist quantitativ wenig bekannt[1]). Aus diesem Grunde sei hier über eine Berechnung nach der statistischen Methode von Thomas und Fermi berichtet.

In dieser Methode[2]) wird die Zahl der Partikel in der Elektronenhülle eines Atoms oder einer Molekel (oder in einer Elektronenwolke in irgendeinem anderen Kraftfeld) als so groß angesehen, daß eine statistische Betrachtung erlaubt ist. Die Verteilung der Elektronen wird bestimmt erstens durch die Poissonsche Gleichung

$$\Delta U = 4\pi n e \tag{1}$$

(U ist Potential, $-ne$ ist Ladung in der Raumeinheit), zweitens durch die Forderung der Quantentheorie, daß in einer Zelle h^3 des (sechsdimensionalen) Phasenraumes nicht mehr als zwei Elektronen sein können; für den Grundzustand ist dies die Forderung, daß alle Zellen, die einer Partikelenergie unterhalb einer gewissen Schranke entsprechen, genau zwei, alle anderen

---

[1]) Debye und seine Mitarbeiter (vgl. P. Debye, Phys. ZS. **31**, 419, 1930 u. a.) deuten ihre Ergebnisse über die Streuung von Röntgenstrahlen an Molekeln durch die Annahme einer Dichteverteilung, die sich additiv aus den Dichteverteilungen der einzelnen Atome zusammensetzt. Ihre Ergebnisse zeigen empirisch, daß diese Annahme von der Wirklichkeit nicht allzusehr entfernt sein kann.

[2]) L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 542, 1927; E. Fermi, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928; Leipziger Vorträge (Quantentheorie und Chemie) 1928, S. 95.

Zellen keine Elektronen enthalten. Ist U_0 das Potential, bis zu dem Elektronen gerade noch kommen können, so bedeutet die genannte quantentheoretische Forderung

$$\left.\begin{aligned} n &= \frac{2}{h^3}\cdot\frac{4\pi}{3}\,[2me(U-U_0)]^{3/2} \quad (U \geqq U_0) \\ n &= 0 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad (U \leqq U_0) \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Die Beziehungen (1) und (2) ergeben für das Potential U die Differentialgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \Delta U &= \alpha (U-U_0)^{3/2} \quad (U \geqq U_0), \\ \Delta U &= 0 \qquad\qquad\quad (U \leqq U_0); \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

dabei ist

$$\alpha = \frac{2^{13/2}\,\pi^2\,m^{3/2}\,e^{5/2}}{3\,h^3}$$

(Zahlenwert $1{,}43\cdot 10^{17}$). Für die Gleichungen (3) gelten Randbedingungen, die vom besonderen Fall abhängen.

2. Elektronenverteilung in Atomen. Bei Atomen ist U kugelsymmetrisch, (3) wird eine gewöhnliche Differentialgleichung mit der einen Variablen r (Abstand vom Kern), und für U gilt bei $r = 0$ die Randbedingung, daß es wie eZ/r unendlich wird, genauer

$$\lim_{r=0} r\,U = e\,Z$$

(eZ ist Kernladung). Mit

$$U - U_0 = \frac{e\,Z}{r}\cdot\varphi,$$

$$r = \frac{3^{2/3}\,h^2}{2^{13/3}\,\pi^{4/3}\,m\,e^2\,Z^{1/3}}\,x = \frac{x}{\beta\,Z^{1/3}}$$

erhält die Gleichung die einfache Form

$$\varphi''(x) = \frac{\varphi^{3/2}}{x^{1/2}} \quad (\varphi \geqq 0), \tag{4}$$

und die Randbedingung wird

$$\varphi(0) = 1.$$

Es gibt eine einparametrige Lösungsschar. Die Lösung, bei der φ erst für $x = \infty$ verschwindet, entspricht dem neutralen Atom. Die Lösungen, bei denen φ schon vorher Null wird, entsprechen positiven Ionen. Negative Ionen sind nach dieser Theorie nicht stabil[1]). Für neutrale Atome wurde die

[1]) Die tatsächliche Existenz negativer Ionen besteht auf der Erreichung „abgeschlossener" Elektronenschalen, einer Erscheinung, die durch die statistische Methode von Thomas und Fermi nicht erfaßt werden kann.

Gleichung von Thomas, Fermi, Bush und Caldwell gelöst. Es ist also dort

$$U = \frac{eZ}{r} \cdot \varphi(\beta Z^{1/3} r), \tag{5}$$

wo φ eine von Fermi, sowie Bush und Caldwell tabulierte Funktion ist[1]). Dieses Potential U oder die daraus folgende Verteilung der negativen Ladung gibt für alle die Fälle eine gute Annäherung, die nicht empfindlich vom Schalenbau der Elektronenhülle beeinflußt werden.

3. Methoden für Molekeln. Bei Molekeln ist die Zurückführung auf eine Gleichung ohne Parameter nicht möglich; bei Molekeln mit zwei gleichen Kernen kommen wir aber im wesentlichen mit einem Parameter aus. Wir betrachten den Kernabstand $2a$ und die Kernladungen eZ als gegeben und setzen

$$U - U_0 = \frac{eZ}{a} u.$$

Bezeichnen wir die Punkte des Kraftfeldes durch Koordinaten xyz, die in Einheiten a des halben Kernabstandes gemessen werden, so erhält die Differentialgleichung (3) die Form ($u \geqq 0$)

$$\Delta u = \gamma u^{3/2}, \tag{6}$$

wo

$$\gamma = a \cdot \sqrt{eZ\,a^3} \quad (\text{Zahlenwert } 3{,}12 \cdot \sqrt{Z\,(10^8\,a)^3})$$

ist. u muß ferner den Bedingungen genügen, daß es an den Kernen wie $1/r_1$ bzw. $1/r_2$ unendlich wird, wobei r_1 und r_2 die in Einheiten a gemessenen Abstände von den Kernen sind. Unter den Lösungen von (6) gibt es eine, bei der u erst im Unendlichen verschwindet. Sie entspricht der neutralen Molekel. Die gesamte Elektronenladung ist nämlich

$$-\frac{1}{4\pi}\int \Delta U\, d\tau,$$

integriert über den ganzen Raum mit Ausschluß einer kleinen Umgebung der beiden Kerne. Wählen wir diese Umgebungen kugelförmig (K_1 und K_2), so wird nach dem Gaußschen Satz

$$-\frac{1}{4\pi}\int \Delta U\, d\tau = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{\partial U}{\partial n}\, df - \frac{1}{4\pi}\int_{K_1} \frac{eZ}{r^2}\, df - \frac{1}{4\pi}\int_{K_2} \frac{eZ}{r^2}\, df,$$

wo das erste Integral rechts über eine weit außen liegende Berandung zu erstrecken ist. Es fällt weg, wenn U im Unendlichen von genügend hoher Ordnung verschwindet. Die gesamte Elektronenladung wird dann $-2eZ$.

---

[1]) Am genauesten bei E. Fermi in Leipziger Vorträge l. c. und V. Bush u. S. H. Caldwell, Phys. Rev. **38**, 1898, 1931.

Soweit im folgenden numerisch gerechnet wird, sind die Werte $\gamma = 3{,}36$ und $\gamma = 5{,}60$ benutzt. Bei der N_2-Molekel folgt nämlich aus Ramaneffektmessungen[1]) für den Grundzustand

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} = 1{,}992\,\mathrm{cm}^{-1},$$

daraus $\gamma = 3{,}36$. Der zweite γ-Wert gilt ungefähr für die F_2-Molekel.

Zur Lösung der partiellen Differentialgleichung (6) mit den Randbedingungen $u = 0$ im Unendlichen und $r_1 u \to 1$ bzw. $r_2 u \to 1$ an den Kernen hat sich folgender Weg als praktisch erwiesen. Man suche (zum Teil durch Probieren) eine Funktion $v(r_1) + v(r_2)$, die die Differentialgleichung möglichst gut erfüllt[2]), so daß man

$$u = v(r_1) + v(r_2) + w \tag{7}$$

setzen kann, wo w nur eine Korrektionsgröße ist. Für w gilt jetzt die Differentialgleichung

$$\Delta w - A \cdot w - B = 0, \tag{8}$$

wo

$$A = \tfrac{3}{2}\gamma\,[v(r_1) + v(r_2)]^{1/2},$$
$$B = \gamma\,[v(r_1) + v(r_2)]^{3/2} - \Delta v(r_1) - \Delta v(r_2)$$

ist. Um die Differentialgleichung für w zu lösen, führen wir außer dem Azimut φ um die Kernachse, von dem w nicht abhängt, noch Koordinaten ξ und η ein, derart, daß man hoffen kann, daß w von η nicht so stark abhängt. Als solche Koordinaten bieten sich dar die orthogonalen Koordinaten, die durch

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\xi} &= \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}, \\ \eta &= \cos\vartheta_1 + \cos\vartheta_2 \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

definiert sind, wo ϑ_1 bzw. ϑ_2 die Winkel zwischen den Abständen r_1 bzw. r_2 und der Kernachse sind. Man setze nun

$$w = w_0(\xi) + w_1(\xi)\,f_1(\eta) + w_2(\xi)\,f_2(\eta) + \cdots, \tag{10}$$

wo $f_1(\eta), f_2(\eta) \ldots$ ein geeignetes Funktionssystem ist, und bestimme eine („n-te") Näherung, indem man hinter dem Glied $w_{n-1}(\xi)\,f_{n-1}(\eta)$ abbricht. Man erhält dann (wie noch gezeigt wird) ein System von n gewöhnlichen Differentialgleichungen für $w_0, w_1, \ldots, w_{n-1}$. Eine „erste" Näherung wird also berechnet, indem man nur eine Funktion $w_0(\xi)$ sucht. Bei der

---

[1]) F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 367, 1929.

[2]) Das Variationsproblem, die Funktion $v(r_1) + v(r_2)$ zu suchen, die unter allen Funktionen dieser Art das Integral zum Minimum macht, aus dem $\Delta u = \gamma u^{3/2}$ als Eulersche Gleichung folgt, ist nicht in einfacher Weise lösbar.

Rechnung zeigte sich in unserem Falle, daß w_0 so klein wird, daß in einer zweiten Näherung w_1 nur mit geringer Genauigkeit bestimmt zu werden brauchte, und daß überhaupt w gegen $v(r_1) + v(r_2)$ vernachlässigt werden kann. Die Berechnung der Korrektionsgröße w beweist also, daß sie überflüssig ist. Das Ergebnis dürfte auch für andere Werte von γ als die benutzten gelten. *Es bedeutet, daß man allgemein das Potential in einer Molekel mit großer Annäherung additiv aus zwei kugelsymmetrisch um die Kerne angeordneten Potentialen* (die nicht genau die Potentiale in Atomen sind) *zusammensetzen kann.*

Außer diesem Verfahren wurde noch ein zweites benutzt. Es wurde zur Lösung der ursprünglichen Gleichung (6) ein Koordinatensystem

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\xi^n} &= \frac{1}{r_1^n} + \frac{1}{r_2^n}, \\ \eta &= -\int_{\pi/2}^{\vartheta_1} \sin^n \vartheta_1 \, d\vartheta_1 - \int_{\pi/2}^{\vartheta_2} \sin^n \vartheta_2 \, d\vartheta_2 \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

(orthogonal) benutzt, u in der Form

$$u = u_0(\xi) + u_1(\xi) f_1(\eta) + u_2(\xi) f_2(\eta) + \ldots \tag{12}$$

angesetzt und u_0 und u_1 bestimmt. Die Rechnung wurde für $n = 1$, 2 und 3 durchgeführt, aber nur für $\gamma = 5{,}60$.

4. Die erste Näherung $v(r_1) + v(r_2)$. Wir suchen eine Funktion $v(r_1) + v(r_2)$, die die Differentialgleichung

$$\Delta u = \gamma u^{3/2} \tag{6}$$

im ganzen Raum möglichst gut erfüllt und außerdem die Randbedingungen befriedigt. In der Nähe eines Kernes tut das eine kugelsymmetrische Verteilung, die (6) erfüllt und für kleine Abstände r vom Kern sich wie $1/r$ verhält. Dies ist die Lösung für ein Atom

$$\frac{1}{r} \varphi(\gamma^{2/3} r),$$

wo φ die oben erwähnte von Fermi eingeführte Funktion ist. In der Nähe eines der Kerne ist auch die Summe

$$\frac{1}{r_1} \varphi(\gamma^{2/3} r_1) + \frac{1}{r_2} \varphi(\gamma^{2/3} r_2)$$

eine brauchbare Näherung. Für großen Abstand von beiden Kernen muß sich die Elektronenverteilung verhalten wie die eines Atoms mit der doppelten Kernladung; es wird also dort genähert

$$u = \frac{2}{r} \varphi(2^{1/3} \gamma^{2/3} r)$$

oder
$$u = \frac{1}{r_1}\varphi(2^{1/3}\gamma^{2/3}r_1) + \frac{1}{r_2}\varphi(2^{1/3}\gamma^{2/3}r_2).$$

Wir setzen nun die erste Näherung für den ganzen Raum an als

$$v(r_1) + v(r_2) = \frac{1}{r_1}\varphi(\gamma^{2/3}r_1 f(r_1)) + \frac{1}{r_2}\varphi(\gamma^{2/3}r_2 f(r_2)), \qquad (13)$$

wo $f(x)$ eine Interpolationsfunktion ist, die für $x = 0$ den Wert 1 und die Ableitung 0, für $x = \infty$ den Wert $\sqrt[3]{2}$ hat und dazwischen möglichst glatt verläuft. Wir benutzen

$$f(x) = \frac{\lambda^2 + \sqrt[3]{2}\cdot x^2}{\lambda^2 + x^2}$$

und erwarten, daß für λ-Werte von der Größenordnung 1 der Ausdruck (13) die Gleichung (6) mit einiger Annäherung löst.

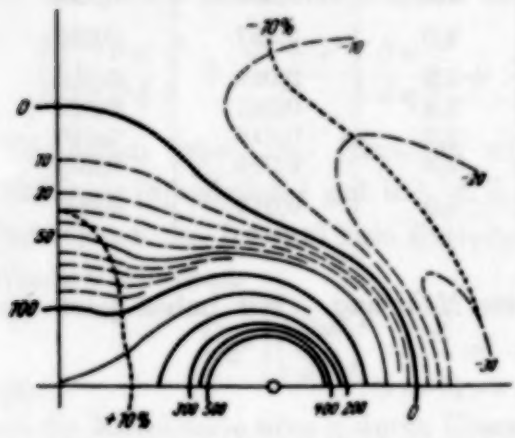


Fig. 1. 1000 B für $\gamma = 3{,}36$ und $\lambda^2 = 3$.

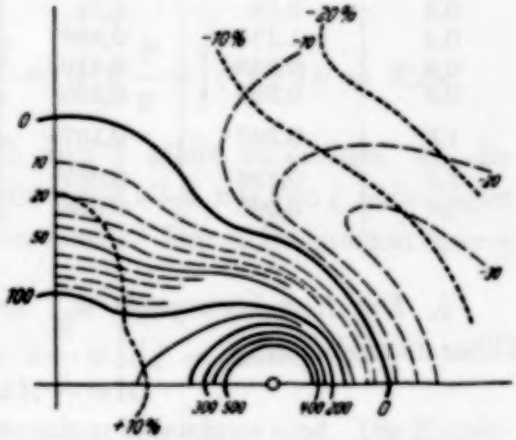


Fig. 2. 1000 B für $\gamma = 5{,}60$ und $\lambda^2 = 3$.

----- B in Prozenten von $\gamma[v(r_1) + v(r_2)]^{3/2}$.

Wir probieren nun, bei welchem Wert von λ (für $\gamma = 3{,}36$ und $5{,}60$) die Größe

$$B = \gamma[v(r_1) + v(r_2)]^{3/2} - \Delta v(r_1) - \Delta v(r_2)$$

im ganzen Raum möglichst klein wird. Man berechnet B etwa als Funktion von r_1 und r_2, indem man Δ durch Ableitungen nach r_1 und r_2 ausdrückt:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1}\frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{2}{r_2}\frac{\partial}{\partial r_2} + \frac{r_1^2 + r_2^2 - 4}{r_1 r_2}\frac{\partial^2}{\partial r_1\,\partial r_2};$$

man erhält
$$\Delta v(r_1) + \Delta v(r_2) = h(r_1) + h(r_2),$$

wo

$$h(r) = \gamma \frac{[f(r) + r f'(r)]^2}{\sqrt{f(r)}} v(r)^{3/2} + \gamma^{2/3}\left[\frac{2}{r} f'(r) + f''(r)\right] \varphi'\left(\gamma^{2/3} r f(r)\right)$$

ist. Für $\gamma = 5{,}60$ zeigt sich durch Vergleich der B-Werte bei $\lambda^2 = 1, 2, 3$ und 4, daß $\lambda^2 = 3$ am günstigsten ist (Fig. 2). Bei $\lambda^2 = 1$ und 2 werden die negativen Werte auf der Außenseite der Kerne dem Betrag nach größer; bei $\lambda^2 = 4$ werden die positiven Werte zwischen den Kernen größer. Für $\gamma = 3{,}36$ werden die B-Werte ebenfalls für $\lambda^2 = 3$ klein (Fig. 1), und die Verteilung ist so, daß für $\lambda^2 = 2$ oder 4 nur eine Verschlechterung zu erwarten ist. Die Tabelle gibt die Werte von $v(r)$ mit $\lambda^2 = 3$ für $\gamma = 3{,}36$ und 5,60.

r	$v_{3,36}$	$v_{5,60}$	r	$v_{3,36}$	$v_{5,60}$
0,0	∞	∞	1,6	0,067	0,041
0,2	3,16	2,74	1,8	0,050	0,029
0,4	1,124	0,893	2,0	0,037	0,022
0,6	0,548	0,416	2,2	0,029	0,016
0,8	0,323	0,228	2,4	0,023	0,012
1,0	0,203	0,137	2,6	0,018	0,010
1,2	0,136	0,087	2,8	0,015	0,008
1,4	0,093	0,058	3,0	0,012	0,006

5. Die Korrektionsgröße w. Erste Näherung. Wir haben jetzt die Differentialgleichung

$$\Delta w - A w - B = 0 \tag{8}$$

zu lösen mit den Randbedingungen, daß w an den Kernen endlich bleibt oder schwächer unendlich wird als $1/r_1$ bzw. $1/r_2$, und im Unendlichen verschwindet; A und B sind jetzt bekannte Funktionen. Zur Lösung führen wir die Koordinaten

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\xi} &= \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}, \\ \eta &= \cos\vartheta_1 + \cos\vartheta_2 \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

ein, die zusammen mit dem Azimut φ um die Kernachse ein orthogonales Koordinatensystem

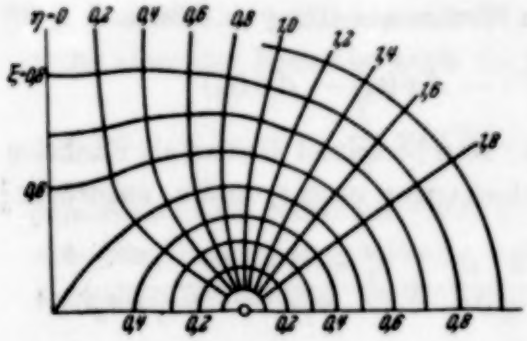


Fig. 3. Koordinaten (9): Kurven $\xi = \text{const}$ und $\eta = \text{const}$.

bilden. Für die Transformation der rechtwinkligen Koordinaten xyz (x in der Kernachse, die Kerne bei $x = \pm 1$) in die neuen Koordinaten sind wichtig

$$g^{11} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \xi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \xi}{\partial z}\right)^2 = g,$$

$$g^{22} = \left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \eta}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \eta}{\partial z}\right)^2 = \frac{y^2 + z^2}{\xi^4}\, g,$$

$$g^{33} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2 = \frac{1}{y^2 + z^2},$$

$$dx\,dy\,dz = \frac{\xi^2}{g}\, d\xi\, d\eta\, d\varphi.$$

Die Differentialgleichung (8) ist Eulersche Gleichung der Variationsaufgabe

$$\iiint \left[\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2 + A w^2 + 2 B w\right] dx\,dy\,dz = \text{Extr.}$$

In den neuen Koordinaten lautet sie

$$\iiint \left[\left(\frac{\partial w}{\partial \xi}\right)^2 + \frac{y^2 + z^2}{\xi^4}\left(\frac{\partial w}{\partial \eta}\right)^2 + \frac{A}{g} w^2 + 2\frac{B}{g} w\right] \xi^2\, d\xi\, d\eta = \text{Extr.}$$

Wir haben jetzt eine Funktion $w(\xi)$ von ξ allein zu suchen, die die Gleichung (8) möglichst gut löst, d. h. die unter allen nur von ξ abhängigen Funktionen das Integral zum Extremum macht. Durch Integration über η erhalten wir dann

$$\int \xi^2 \left[\left(\frac{dw}{d\xi}\right)^2 + \frac{\overline{A}}{g} w^2 + 2\frac{\overline{B}}{g} w\right] d\xi = \text{Extr.},$$

wo die Mittelwerte über η durch Überstreichen bezeichnet sind. Die Eulersche Gleichung dieser Variationsaufgabe lautet

$$\frac{d^2 w}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi}\frac{dw}{d\xi} - C(\xi)\, w - D(\xi) = 0 \qquad (14)$$

oder

$$\frac{d^2 p}{d\xi^2} - C(\xi)\, p - \xi D(\xi) = 0, \qquad (15)$$

wo

$$C(\xi) = \frac{\overline{A}}{g}, \quad D(\xi) = \frac{\overline{B}}{g}, \quad \xi w = p$$

ist. Zur Bestimmung der Funktionen C und D zeichne man das $\xi\eta$-Koordinatensystem genau auf und bestimme zunächst graphisch

$$\frac{1}{g} = \frac{1}{(\text{grad}\,\xi)^2}$$

als Funktion von ξ und η. Sodann bestimme man die bisher als Funktionen von r_1 und r_2 bekannten Größen A und B als Funktionen von ξ und η, indem man etwa ein durchsichtiges $\xi\eta$-Koordinatensystem auf die Diagramme der Funktionen A und B legt. Schließlich bestimme man noch

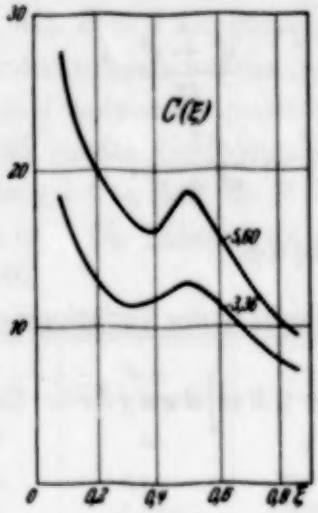


Fig. 4. $C(\xi)$.

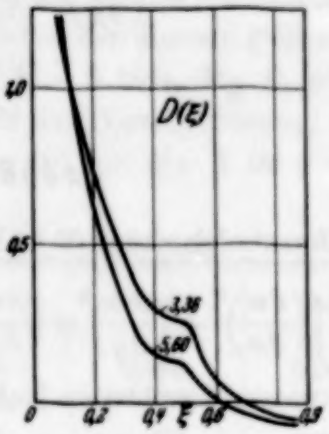


Fig. 5. $D(\xi)$.

die Mittelwerte über η, etwa mit dem Planimeter. Mit $\gamma = 3{,}36$ und $\gamma = 5{,}60$ sind auf diese Weise die in Fig. 4 und 5 dargestellten Funktionen C und D erhalten worden. Mit den Reihen

$$\varphi(x) = 1 - c\,x + \tfrac{4}{3}\sqrt{x}^3 - \tfrac{2}{5}c\sqrt{x}^5 + \cdots$$

(c ist aus der gerechneten Funktion φ zu entnehmen; $c = 1{,}59$),

$$r_1 = \xi + \tfrac{1}{2}\xi^2 + \cdots$$

(das nächste Glied ist von η abhängig) erhält man die für kleine ξ brauchbaren Reihen

$$C(\xi) = \frac{3\gamma}{2}\frac{1}{\sqrt{\xi}} + \frac{3\gamma}{4}\left[v(2) + \frac{7}{2} - c\gamma^{2/3}\right]\sqrt{\xi} + \gamma^2\xi + \cdots,$$

$$D(\xi) = \frac{3\gamma}{2}v(2)\frac{1}{\sqrt{\xi}} + \left[\frac{1{,}56\gamma^{2/3}c}{\lambda^2} - h(2)\right]$$
$$+ \left[\frac{3\gamma}{8}v(2)^2 + \left(\frac{2\gamma}{8} - \frac{3\gamma^{5/3}c}{4}\right)v(2) - \frac{4{,}55\gamma}{\lambda^2}\right]\sqrt{\xi}$$
$$+ \left[\frac{3.12\gamma^{2/3}c}{\lambda^2} + \gamma^2 v(2) - 2h(2)\right]\xi + \cdots$$

Die folgenden Glieder hängen von η ab; auch in den angeschriebenen Gliedern sind ganz kleine Abhängigkeiten von η, die außer Betracht bleiben können,

nicht berücksichtigt. Für große ξ kann man sich leicht überlegen, mit welcher Potenz von $1/\xi$ die Funktionen C und D verschwinden; für die Lösung der Differentialgleichung genügen hier rohe Werte.

Die allgemeine Lösung der Differentialgleichung

$$p'' - Cp - \xi D = 0 \tag{15}$$

hat für kleine ξ die Form

$$p = b_0 + b_1 \xi + b_2 \sqrt{\xi^5} + b_3 \xi^3 + \cdots,$$

wo b_0 und b_1 willkürliche Integrationskonstanten, $b_2, b_3, \ldots$ aus diesen und den Koeffizienten von C und D bestimmbar sind. Dabei ist benutzt, daß D für kleine ξ wie $1/\sqrt{\xi}$ unendlich wird. Da nun $v(r_1) + v(r_2)$ die Randbedingung an den Kernen (wie $1/r_1$ bzw. $1/r_2$ unendlich zu werden) erfüllte, darf w dort nicht, oder nicht so stark unendlich werden; es folgt also als Randbedingung $p(0) = 0$ oder $b_0 = 0$. Die zweite Integrationskonstante b_1 bleibt noch willkürlich.

Fig. 6. $w(\xi)$ für $\gamma = 3{,}36$.

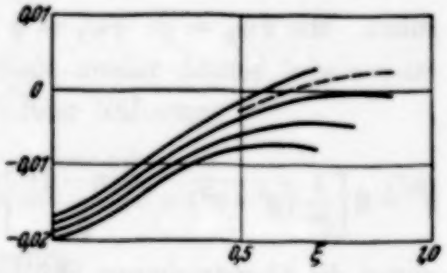


Fig. 7. $w(\xi)$ für $\gamma = 5{,}60$.

Für größere ξ löse man die Gleichung (15) numerisch für verschiedene Werte von b_1 auf, etwa mit dem Verfahren von Runge und Kutta[1]) und suche aus der Lösungsschar diejenige Funktion p aus, die im Unendlichen verschwindet (w muß ja rascher Null werden als $1/\xi$). Für $\gamma = 3{,}36$ und $\gamma = 5{,}60$ sind die in Fig. 6 u. 7 dargestellten Funktionen $p/\xi = w$ erhalten worden. w bedeutet gegenüber $v(r_1) + v(r_2)$ nur eine kleine Korrektion. In der Mitte zwischen den Zentren ($r_1 = r_2 = 1$; $\xi = \frac{1}{2}$) ist z. B. für $\gamma = 3{,}36$ das Verhältnis

$$\frac{|w|}{v(r_1) + v(r_2)} = \frac{0{,}008}{0{,}406} \approx 2\,\%,$$

[1]) Vgl. z. B. C. Runge u. H. König, Numerisches Rechnen. S. 311ff. Berlin 1924.

für $\gamma = 5{,}6$ ist es

$$\frac{0{,}0035}{0{,}274} = 1{,}3\,\%.$$

6. Die Korrektionsgröße w. Zweite Näherung. Um eine zweite Näherung zu erhalten, suchen wir eine Funktion

$$w = w_0(\xi) + w_1(\xi)\,(|\eta| - 1) \tag{16}$$

oder, bei Beschränkung auf einen Halbraum,

$$w = w_0(\xi) + w_1(\xi)\,(\eta - 1),$$

die die Differentialgleichung

$$\Delta w - A w - B = 0 \tag{8}$$

möglichst gut erfüllt, genauer gesagt, die das entsprechende Variationsintegral

$$\int\int \left[\left(\frac{\partial w}{\partial \xi}\right)^2 + \frac{y^2+z^2}{\xi^4}\left(\frac{\partial w}{\partial \eta}\right)^2 + \frac{A}{g}w^2 + 2\frac{B}{g}w\right]\xi^2\,d\xi\,d\eta$$

stationär macht. Mit dem Ansatz (16) und durch Integration über η erhalten wir eine Variationsaufgabe, die auf zwei Eulersche Gleichungen führt. Mit $\xi w_0 = p$, $\xi w_1 = q$ lauten sie

$$\left.\begin{aligned} p'' - \frac{\overline{A}}{g}p + \frac{\overline{A(1-\eta)}}{g}q - \xi\frac{\overline{B}}{g} &= 0, \\ q'' - 3\left[\frac{1}{\xi^4}\,\overline{(y^2+z^2)} + \frac{\overline{A(\eta-1)^2}}{g}\right]q + 3\frac{\overline{A(1-\eta)}}{g}p + 3\xi\frac{\overline{B(1-\eta)}}{g} &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

wobei die überstrichenen Größen Mittelwerte über η sind.

Da die Größen $\overline{A(1-\eta)/g}$ verhältnismäßig klein sind, können wir das System (17) dadurch lösen, daß wir für p in der zweiten Gleichung die Lösung von

$$p'' - \frac{\overline{A}}{g}p - \xi\frac{\overline{B}}{g} = 0 \tag{15}$$

(s. Ziffer 5) einsetzen und q berechnen. Mit diesem q wird dann aus der ersten Gleichung p berechnet. q muß bei $\xi = 0$ und $\xi = \infty$ verschwinden, für p gelten dieselben Bedingungen wie in Ziffer 5.

Da das p der ersten Näherung sehr klein ist, wurde nur eine graphische Lösung von (17) durchgeführt. Es ergab sich für q die gleiche Größenordnung wie für p. q ist durchweg positiv. Fig. 8 und 9 geben den Verlauf von $p/\xi = w_0$ und $q/\xi = w_1$ für $\gamma = 3{,}36$ und $\gamma = 5{,}60$.

Dabei ist für w_0 die Funktion der ersten Näherung [Lösung von (15)] eingesetzt. Die Funktion w_0 der zweiten Näherung unterscheidet sich

davon so wenig, daß der Unterschied nur in der Gegend von $\xi = 0{,}5$ bis 1,0 in der Figur sichtbar würde (weniger als 0,001).

7. *Das Ergebnis.* Die Rechnungen zeigen, daß $v(r_1) + v(r_2)$ *eine recht gute Näherungslösung der Differentialgleichung* ist. Die Korrektionsgröße w macht so wenig aus, daß sie in Anbetracht der Annäherung, die schon das Thomas-Fermische Verfahren bedeutet, weggelassen werden kann. Fig. 10 gibt für den Fall der N_2-Molekel (halber Kernabstand $a = 0{,}548$;

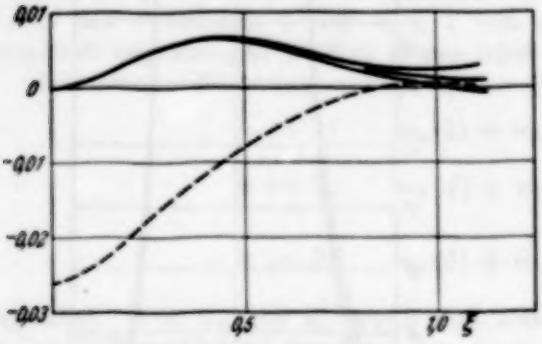


Fig. 8. ——— $w_1(\xi) = q/\xi$,
------ $w_0(\xi) = p/\xi$
für $\gamma = 3{,}36$.

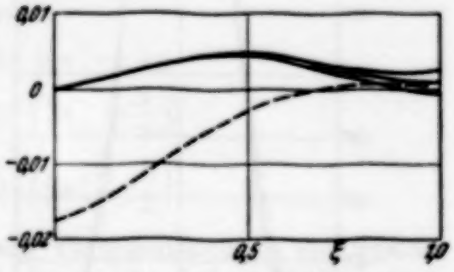


Fig. 9. ——— $w_1(\xi) = q/\xi$.
------ $w_0(\xi) = p/\xi$
für $\gamma = 5{,}60$.

$Z = 7$; $\gamma = 3{,}36$) die Summe der Potentiale zweier Atome (obere ausgezogene Kurve), die Werte des Potentials in der Näherung

$$\frac{Ze}{a}[v(r_1) + v(r_2)] \tag{18}$$

(untere ausgezogene Kurve) und in der Näherung

$$\frac{Ze}{a}[v(r_1) + v(r_2) + w_0(\xi) + w_1(\xi)(\eta - 1)] \tag{19}$$

(gestrichelte Kurve) auf der Verbindungslinie der Kerne an. Auf der Verlängerung der Verbindungslinie (außerhalb der Kerne) unterscheiden sich die gestrichelte und die untere ausgezogene Kurve so wenig, daß die gestrichelte Kurve nicht getrennt gezeichnet werden kann. Fig. 11 gibt ebenfalls für die N_2-Molekel die Elektronendichte (n) in Einheiten 10^{24} an, und zwar die aus der Näherung (18) folgende (links obere, rechts untere ausgezogene Kurve), die aus der Näherung (19) folgende (gestrichelte Kurve) und die Summe der Dichten zweier Atome (links untere, rechts obere ausgezogene Kurve).

Für $\gamma = 5{,}60$ ist die Abweichung der Näherung (19) von der Näherung (18) wesentlich geringer. Kleinere γ-Werte als bei N_2 kommen wohl nicht vor, so daß die Fig. 10 und 11 den ungünstigsten Fall darstellen.

Auch die Elektronendichte in der Form $n = m(r_1) + m(r_2)$ genähert darzustellen[1]), gelingt nicht; denn die Aussagen: u sei genähert $v(r_1) + v(r_2)$ und $u^{3/2}$ sei genähert $w(r_1) + w(r_2)$ widersprechen einander.

8. Das andere Verfahren. Das andere oben angegebene Verfahren erwies sich bei der Durchführung als nicht so zweckmäßig; es sei daher nur kurz darüber berichtet. Es wurden die Koordinaten (11) benutzt; das der Gleichung (6) entsprechende Variationsintegral wurde mit diesen Koordinaten geschrieben.

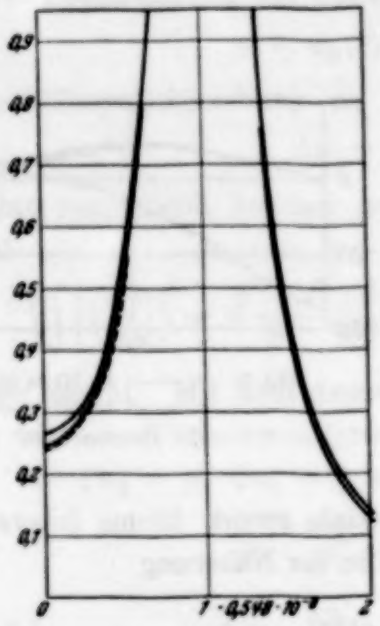


Fig. 10. Potential auf der Kernverbindung in N_2.

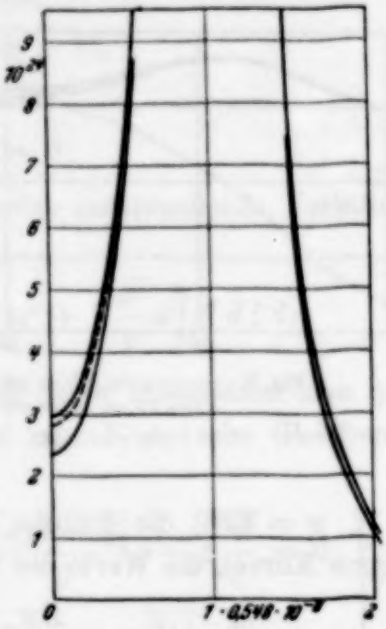


Fig. 11. Elektronendichte auf der Kernverbindung in N_2.

Entsprechend dem Ansatz (12) wurde im ersten Schritt eine Funktion $u_0(\xi)$ gesucht, die das Integral stationär macht. Für sie ergab sich die Eulersche Differentialgleichung

$$u_0'' + \left[\frac{n+1}{\xi} + \frac{E'(\xi)}{E(\xi)}\right] u_0' - \gamma \frac{F(\xi)}{E(\xi)} u_0^{3/2} = 0$$

mit

$$E(\xi) = \frac{1}{\sqrt{y^2+z^2}^{n-1}}, \quad F(\xi) = \frac{1}{g\sqrt{y^2+z^2}^{n-1}}.$$

Es wurden nun die Koordinatensysteme (11) für $n = 1$, 2 und 3 gezeichnet und daraus die Koeffizienten der Differentialgleichungen bestimmt. Dann wurden, diesmal nur für $\gamma = 5{,}60$, diese Gleichungen (für kleine ξ mit Reihen, weiterhin mit dem Runge-Kuttaschen Verfahren) numerisch gelöst und die Lösung bestimmt, für die $u_0(\infty) = 0$ ist. Um zu entscheiden, welche der drei Lösungen $u_0(\xi)$ mit $n = 1, 2, 3$ die beste ist, wurde das der Differentialgleichung entsprechende Variationsintegral unter Einsetzen der drei Lösungen berechnet;

[1]) Was z. B. für die Berechnung der Elektronenstreuung sehr angenehm wäre.

es war bei $n = 2$ und 3 kleiner als bei 1, der Unterschied zwischen 2 und 3 (bei 3 war es noch etwas kleiner) kann innerhalb der Genauigkeit der Bestimmung liegen. Ein anderer Vergleich wurde durch Berechnung der Größen

$$\gamma u_0^{3/2} - \Delta u_0$$

angestellt. Für $n = 2$ und 3 wurden die Werte kleiner als bei $n = 1$; ob $n = 2$ oder $n = 3$ günstiger ist, ließ sich schwer entscheiden. An ungünstigen Stellen beträgt $\gamma u_0^{3/2} - \Delta u_0$ etwa $^1/_2$ von $\gamma u_0^{3/2}$ selbst. Die Näherung u_0 dieses anderen Verfahrens scheint also weniger gut als die Näherung $v(r_1) + v(r_2)$ des zuerst beschriebenen Verfahrens. Auch die Abweichungen der aus $u_0(\xi)$ folgenden Werte des Potentials U für $n = 2$ von den Werten für $n = 3$ betragen an einzelnen ungünstigen Stellen etwas über 15%.

Die zweite Näherung wurde in der Form

$$n = 1: \quad u_0(\xi) + u_1(\xi) \cdot (|\eta| - 1),$$

$$n = 2: \quad u_0(\xi) + u_1(\xi) \cdot \left(|\eta| - \frac{\pi}{4}\right),$$

$$n = 3: \quad u_0(\xi) + u_1(\xi) \cdot \left(|\eta| - \frac{2}{3}\right)$$

angesetzt. Für u_0 und u_1 ergab sich aus dem Variationsintegral ein System zweier Differentialgleichungen, das genähert durch die frühere Differentialgleichung für u_0 und eine Differentialgleichung für u_1 ersetzt werden konnte. Die Koeffizienten dieser Gleichung und die Lösungen mit den Randbedingungen $u_1(0) = u_1(\infty) = 0$ wurden mit geringerer Genauigkeit berechnet. Die Ergebnisse für die verschiedenen n-Werte waren nicht mehr so verschieden wie in der ersten Näherung. Doch ist das Ergebnis weniger genau als bei dem zuerst angegebenen Verfahren.

Für weitgehende Hilfe bei den Rechnungen, über die hier berichtet wurde, habe ich einigen Mitarbeitern zu danken. Herr Stud. W. Buchheim hat die Fermische Funktion φ durch Lösung der Differentialgleichung noch einmal berechnet (die Rechnung von Bush und Caldwell war damals noch nicht bekannt). Herr Stud. H. Renneberg hat die Koordinatensysteme (9) bzw. (11) sehr sorgfältig gezeichnet und einen wesentlichen Teil der mühsamen numerischen Rechnungen der zweiten Methode durchgeführt. Herrn Stud. A. Recknagel verdanke ich den größeren Teil der numerischen Rechnungen der an erster Stelle angegebenen Methode.

Leipzig, Institut für theoretische Physik der Universität.

Über die durch Absorption in den Na_2-Banden angeregte Banden- und Linienfluoreszenz des Natriumdampfes.

Von **A. Jabłonski**[1]), **Peter Pringsheim** und **R. Rompe** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juni 1932.)

Die durch weißes Licht im gesättigten Na-Dampf bei 300° angeregten blaugrünen und roten Fluoreszenzbanden werden durch N_2-Zusatz gleichmäßig geschwächt, aber nur etwa halb so stark wie die gleichzeitig auftretende *D*-Linienfluoreszenz. Bei monochromatischer Erregung mit einer in die blaugrünen Absorptionsbanden fallenden Linie erscheinen bei 400° neben den bekannten Resonanzserien sehr schwach die *D*-Linien, bei 300° ist davon nichts wahrzunehmen; bei Zusatz einer geringen Menge eines Fremdgases (He, Ar, N_2) kommen dagegen die *D*-Linien sehr stark heraus, während gleichzeitig die Resonanzserien geschwächt werden, und zwar diejenigen am meisten, die dem höchstangeregten Schwingungsniveau des oberen Elektronenzustandes entsprechen. Es handelt sich also um eine Dissoziation des angeregten Moleküls durch Stoß. Eine Überführung der Resonanzserien in das vollständige Bandenspektrum durch Zusammenstöße läßt sich dagegen nicht nachweisen.

Für die Fluoreszenz, die bei Einstrahlung weißen Lichtes von bei Temperaturen oberhalb 250° gesättigtem Na-Dampf emittiert wird, existieren drei getrennte spektrale Erregungsgebiete: die beiden im Rot und im Blaugrün gelegenen Absorptionsbandensysteme, die jetzt allgemein einem echten Na_2-Molekül zugeschrieben werden, und ein sich eng an jede der beiden *D*-Linien anschließendes Wellenlängenintervall. Die durch Absorption in diesem letzteren angeregte „*D*-Fluoreszenz" war kürzlich der Gegenstand ausführlicher Untersuchung[2]); bei Absorption in den roten Banden tritt bekanntlich eine rote, bei Absorption in den blaugrünen Banden eine blaugrüne Bandenfluoreszenz auf, zu welch letzteren unter Umständen sich aber auch wieder noch eine *D*-Linienemission gesellt. Wir haben nun zunächst im Anschluß an die Messungen über die Wirkung von Magnetfeldern und Stickstoffzusatz auf die Polarisation bzw. bei Intensität der „*D*-Fluoreszenz" die entsprechenden Wirkungen auf die Bandenfluoreszenz untersucht. Der Einfluß von Magnetfeldern auf diese läßt sich mit einem Wort erledigen: er liegt bei den von uns verwandten Feldstärken bis 80 Gauß unter den Grenzen der Beobachtbarkeit.

---

[1]) Research Fellow der Rockefeller Foundation.

[2]) A. Jabłonski u. Peter Pringsheim, ZS. f. Phys. **70**, 529, 1931; **73**, 281, 1931.

Zur Untersuchung der Intensitätsschwächung diente für die Banden dieselbe Apparatur, die auch für die *D*-Fluoreszenz verwandt worden ist. Als Vergleichslicht wurde mit Hilfe des l. c. beschriebenen Monochromators aus dem kontinuierlichen Spektrum der primären Bogenlampenstrahlung ein Gebiet ausgesondert, das ziemlich genau mit dem roten bzw. dem blaugrünen Na_2-Bandensystem übereinstimmte; die den Na-Dampf enthaltende elektrisch geheizte Glaskugel war mit der Pumpe bzw. dem Stickstoffreservoir durch eine Rohrleitung verbunden, die mit einem Hahn abgeschlossen werden konnte, überdies aber eine noch innerhalb des Ofens liegende ziemlich starke Einschnürung besaß, um zu erreichen, daß der Na-Dampfdruck im Beobachtungsraum mit möglichster Annäherung dem der Temperatur zugehörenden Sättigungsdruck entsprach. Dies war, wie gleich gezeigt werden soll, auch wirklich der Fall, außer bei den niedrigsten Na_2-Drucken bzw. im Hochvakuum. Die Meßpunkte sind in Fig. 1 eingetragen, ebenso auch die schon früher veröffentlichte Kurve für die *D*-Fluoreszenz, die unter den gleichen Versuchsbedingungen erhalten worden waren. Man sieht, daß die Werte für die beiden Banden sich durch ein und dieselbe Kurve darstellen lassen, daß dagegen die Auslöschung der *D*-Fluoreszenz als Funktion des Stickstoffdruckes etwa doppelt so steil verläuft. Da nach den direkten Messungen von Hupfeld[1]) die Leuchtdauer der Banden praktisch derjenigen der Resonanzstrahlung gleich ist, so muß für die ersteren die Ausbeute der auslöschenden Zusammenstöße bzw. dem Wirkungsquerschnitt entsprechend viel kleiner sein.

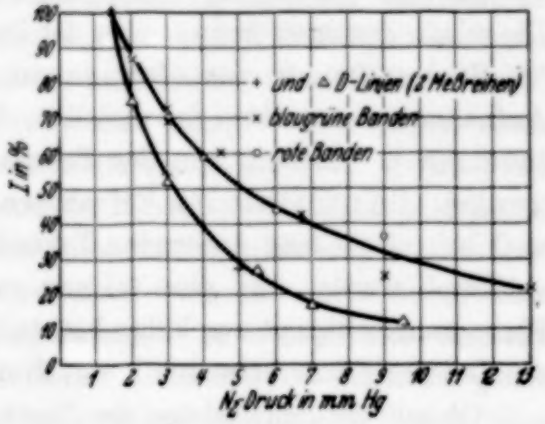


Fig. 1.
Schwächung der durch weißes Licht erregten Na-Fluoreszenz durch Stickstoff bei 290°.
(*I* für 1 mm N_2 willkürlich = 100 gesetzt.)

Für verschwindenden Fremdgasdruck sind in der Figur keine Punkte angegeben; es zeigte sich nämlich, daß sie, nicht zuverlässig reproduzierbar, stets unterhalb der nach einer zwanglosen Extrapolation zu erwartenden und manchmal sogar noch tiefer als die für den N_2-Druck 1,5 mm gefundenen Punkte gemessen wurden. Es ist das dadurch zu erklären, daß trotz der

[1]) H. H. Hupfeld, ZS. f. Phys. **54**, 484, 1929.

erwähnten Einschnürung in der Verbindungsröhre zur Pumpe und obwohl stets noch reichlich überschüssiges Na-Metall in der Beobachtungskugel vorhanden war, der Na-Dampfdruck sehr merklich unter den Sättigungsdruck sank, sobald bei Abwesenheit eines die freie Weglänge herabsetzenden Fremdgases die Diffusion des Na-Dampfes nach außen beträchtlich wurde. Daß diese Erklärung die richtige ist, zeigte sich, als in einer neuen Versuchsanordnung die bloße Einschnürung durch ein magnetisch von außen zu dirigierendes Ventil ersetzt wurde: während bei Fremdgasdruck über 1 mm die Ventilstellung keinen merklichen Einfluß auf die Fluoreszenzintensität hatte, sank diese nach Herstellung eines Hochvakuums in der Kugel beim Öffnen des Ventils um fast 50%. Da sich nach mehrmaligem Gebrauch das Ventil festgefressen hatte und sich ja für die Drucke über 1 mm Stickstoff kein Einfluß herausgestellt hatte, wurde mit dieser verbesserten Anordnung keine vollständige Versuchsreihe aufgenommen. Die relativ geringere Schwächung der Banden im Verhältnis zu den *D*-Linien bei Stickstoffzusatz war übrigens auf einer Reihe von photographischen Aufnahmen einwandfrei festzustellen, die an mit verschiedenen Stickstoffüllungen versehenen, von der Pumpe abgeschmolzenen Kugeln erhalten wurden. Zu quantitativen Vergleichen eignen sich diese aber nicht, teils weil bei relativ lang dauernden Expositionen das Glas mehr oder weniger gebräunt wurde, was eine schwer zu kontrollierende Schwächung der Fluoreszenzhelligkeit zur Folge hat, teils auch, weil bei längerer Erhitzung ein Teil des Stickstoffes durch eine Reaktion mit dem Na aufgezehrt wird.

Ob mit der Schwächung der Bandenfluoreszenz durch N_2-Zusatz auch eine Intensitätsverlagerung innerhalb des Bandensystems verbunden ist — wie etwa bei der grünen Joddampf-Fluoreszenz —, war aus diesen Messungen nicht sicher zu erkennen. Daher wurden nun Beobachtungen bei monochromatischer Erregung durchgeführt.

Für die Mittel, die dem einen von uns zu diesem Zweck im Laboratorium der Studiengesellschaft des Osramkonzerns zur Verfügung gestellt wurden, möchten wir auch an dieser Stelle dem Leiter der Studiengesellschaft, Herrn M. Pirani, bestens danken. Es handelt sich dabei um eine Anzahl von der Studiengesellschaft entwickelter sehr lichtstarker Metalldampflampen[1]), die als primäre Lichtquellen dienten; ferner konnten die für die Aufnahme des Natriums bestimmten Kugeln durchweg aus einem Spezialglas angefertigt werden, das selbst bei Temperaturen bis 350° in vielen Stunden kaum merklich verfärbt wird.

[1]) M. Pirani, Elektrot. ZS. **51**, 889, 1930.

Das Na wurde stets mehrfach im Vakuum umdestilliert und darauf in die vorher gut ausgeheizte Kugel eindestilliert, dann wurde die Kugel entweder sofort von der Pumpe abgeschmolzen oder vor dem Abschmelzen noch mit dem betreffenden Fremdgas von gewünschtem Druck beschickt; zur Füllung diente spektral reines He, Ar und N_2, die Drucke variierten zwischen 1 und 30 mm Hg. Das Licht der erregenden Lampe wurde nicht spektral zerlegt, es kamen also immer gleichzeitig zur Wirkung bei der Cd-Lampe die Linien: 5086, 4799,9 und 4678 Å; bei der Zn-Lampe die Linien 4810, 4722 und 4680 Å; bei der Mg-Lampe die Linien: 5183, 5172 und 5167 Å; andere kräftigere Linien fallen jeweils nicht in das Spektralgebiet der blaugrünen Na_2-Absorptionsbanden. Die Fluoreszenzspektren wurden teils subjektiv mit einem Spektroskop beobachtet, teils mit einem Glasspektrographen mittlerer Größe photographiert; wenn die Temperatur oberhalb von 290° lag, genügten im allgemeinen Expositionen von etwa einer Stunde, um die bekannten, größtenteils schon von Wood in seiner ersten Arbeit[1]) beschriebenen Resonanzserien zu erhalten. Bei Zusatz von He waren diese Spektren im allgemeinen sehr wenig, durch Argon schon deutlich, durch Stickstoff sehr beträchtlich geschwächt, auf keiner Platte war eine Andeutung einer Überführung der Resonanzserie in das vollständige Bandenspektrum zu bemerken. Eine Intensitätsverschiebung in den durch weißes Licht angeregten Fluoreszenzbanden kann also nicht durch Überführung angeregter Kernschwingungszustände in benachbarte Zustände infolge von Zusammenstößen entstehen. Andererseits werden die gleichzeitig durch verschiedene Primärlinien ausgelösten Serien durch einen gegebenen Edelgaszusatz in manchen Fällen ziemlich ungleich geschwächt, so daß also z. B. die Intensitätsverteilung in den sich überlagernden durch das Cd-Triplett angeregten Resonanzserien mit und ohne He-Zusatz sehr merklich verschieden ist.

Aufnahmen von monochromatisch angeregten Resonanzspektren bei 400° zeigen nach dreistündiger Expositionszeit neben den dann sehr kräftigen Serienlinien ganz schwach die *D*-Linien, bei tiefen Temperaturen waren sie nicht mit Sicherheit nachzuweisen. Wenn dagegen bei 315° dem Na-Dampf 1 bis 2 mm He zugesetzt wird, so treten unter sonst gleichen Anregungsbedingungen die *D*-Linien so deutlich hervor, daß sie ohne Mühe im Spektroskop gesehen werden können; auf der Platte ist die durch sie hervorgerufene Schwärzung größer als die der stärksten Resonanzlinien, ihre Helligkeit beträgt sicher das Mehrhundertfache als vorher bei 400° ohne Fremdgas. Erhöhung des Heliumdruckes auf 10 mm steigert die Intensität

[1]) R. W. Wood, Phys. ZS. **9**, 450, 1908; Phil. Mag. **15**, 581, 1908.

der D-Linienemission nicht mehr, scheint sie eher etwas zu schwächen. Obwohl bei Na_2 eine optische Dissoziation wegen der im oberen Elektronenzustand fast unverändert bleibenden Bindung an und für sich bei den verwandten Temperaturen unwahrscheinlich ist, haben wir bei einem dieser Versuche besonders darauf geachtet, daß nicht etwa in der primären Strahlung vorhandene ultraviolette Linien bei der Erregung mitwirken konnten: bei Verwendung einer Zn-Lampe als Lichtquelle wird das weitaus hellste Resonanzspektrum durch die blaue Linie 4722 Å hervorgerufen. Durch Einschaltung eines Filters in den Primärstrahlengang, das alles Licht mit Wellenlängen < 4100 Å absorbierte und also für die nächstgelegenen ultravioletten Zn-Linien (3345, 3302, 3282 Å) ganz undurchlässig war, wurde die D-Linienemission in der Na-Fluoreszenz bei Anwesenheit von 2 mm He nicht mehr geschwächt als die erwähnte Resonanzserie.

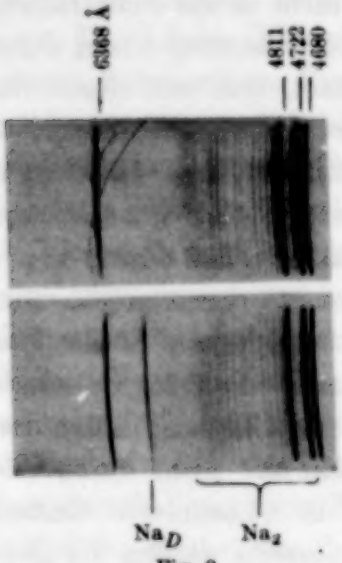


Fig. 2.
Anregung der Na_2-Resonanzserien mit dem Zn-Triplett 4811, 4722, 4680 Å.
a) reines Na. b) Na mit 1 mm He. Die Belichtungszeit war in beiden Fällen etwa 20′, die Temperatur 340°.

Zusatz von Argon hat wesentlich die gleiche Wirkung als die von Helium, nur in deutlich geringerem Grade: bei 1 mm Ar sind die D-Linien etwa ebenso kräftig wie die stärkeren Resonanzserienlinien, bei 10 mm Ar sind sie schon bedeutend schwächer, bei 30 mm Ar praktisch nicht mehr wahrnehmbar, indes die Resonanzserien um höchstens 50% geschwächt erscheinen. Schließlich läßt Stickstoff bei niedrigen Drucken (1 bis 3 mm) die D-Linien nur mit relativ geringer Intensität hervortreten, bei 15 mm N_2 sind sie schon wieder ganz verschwunden. Es überlagern sich hier offenbar zwei Effekte, indem ja die etwa zunächst durch Zusammenstöße bewirkte Überführung in den Zustand, aus dem heraus die D-Linienemission erfolgt, durch eine Auslöschung bei weiteren Zusammenstößen wieder kompensiert wird. Daß insbesondere N_2 die D-Linienfluoreszenz stärker auslöscht als die Banden, wurde ja schon gezeigt; ob beim Argon sehr schwer zu vermeidende spurenweise Verunreinigungen mit Stickstoff eine Rolle spielen, sei dahingestellt.

Die Anregung einer D-Linienemission durch blaues Licht im Na-Dampf von hohem Druck (bei etwa 600°) ist schon vor langer Zeit von Wood beschrieben und neuerdings noch einmal von Kinsay ausführlicher be-

handelt worden. Dieser hat auch seinerseits schon einwandfrei festgestellt, daß es sich dabei nicht um eine Wirkung von im Primärlicht vorhandener ultravioletter Strahlung handelt; er hat ein Maximum des Effektes bei 4856 Å nachgewiesen, während seine Grenzen etwa bei 5240 und 4470 Å[1]) liegen. Kinsay legt Wert darauf, zu konstatieren, daß, während bei älteren Beobachtungen des Phänomens die Mitwirkung von Fremdgasen bei seinem Zustandekommen nicht unwahrscheinlich war, bei seinen Untersuchungen eine solche ausgeschlossen ist. Wir möchten dies nicht für unbedingt erwiesen halten, da sein Beobachtungsraum, gerade wie früher bei Wood, aus einem natürlich nicht im Sinne der Hochvakuumtechnik vorher ausheizbaren Stahlrohr mit aufgekitteten Glasfenstern bestand, das, wegen der Destillation nach den wassergekühlten Rohrenden zu, relativ große Mengen metallischen Natriums enthalten mußte. Ob man unter diesen Bedingungen bei einer Temperatur von 600° in der Rohrmitte selbst bei dauerndem Pumpen der vollständigen Abwesenheit von Fremdgasen, vor allem von Wasserstoff, sicher kein kann, scheint uns fraglich. Im übrigen steht Kinsays Behauptung, daß bei ihm auch ohne Fremdgase die *D*-Linienemission durch blaues Licht ausgelöst wurde, keineswegs im Widerspruch mit unserer Angabe: Kinsay arbeitet bei außerordentlich viel höheren — wennschon infolge Temperaturgefälle im Rohr schlecht definierten — Na-Dampfdrucken als wir, der Sättigungsdruck beträgt bei 600° etwa 50 mm, bei 400° 0,4 mm, bei 300° sogar nur 10^{-2} mm Hg. So können in Kinsays Experiment die Na-Atome die Rolle des Stoßpartners übernehmen, die bei uns die Fremdatome spielen.

Denn wie Kinsay mit Recht bemerkt, ist das Auftreten der *D*-Linien auch bei ihm mit weit größerer Wahrscheinlichkeit durch Stoßprozesse zu erklären, als durch direkte optische Dissoziation von Na_2-Molekülen in ein angeregtes, nachher die *D*-Linien emittierendes, und ein normales Na-Atom; die hierzu nötige Arbeit beträgt angenähert 2,9 Volt (Kinsay nimmt an 2,95 Volt, d. h. die Konvergenzgrenze der grünen Bande liegt bei 4185 Å); da bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 4856 Å nur 2,54 Volt an das Molekül übertragen werden, so müßte es bereits vorher eine Kernschwingungsenergie von 0,4 Volt enthalten haben, um zu dissoziieren. Bei 600° haben nun etwa $5 \cdot 10^{-4}$ aller Moleküle einen so großen Energieinhalt. Dagegen könnte jedes durch Absorption blauen Lichtes angeregte Na_2-Molekül durch Zusammenstoß mit einem normalen Atom dieses unter Übertragung des Hauptteiles seiner Anregungsenergie in den $2\,^2P$-Zustand versetzen, während der Energieüberschuß in kinetische Energie

[1]) W. Kinsay, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 37, 1930

verwandelt wird, — es handelt sich dann um einen ganz normalen Fall sensibilisierter Fluoreszenz, wie er unter den vorliegenden Versuchsbedingungen durchaus nichts Unerwartetes besitzt: bei einem Druck von etwa 50 mm ist die Stoßzahl pro sec ungefähr $5 \cdot 10^8$, die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen etwa $0{,}2 \cdot 10^{-8}$ Sekunden; da der Wirkungsquerschnitt für die sensibilisierte Fluoreszenz bei der vorhandenen verhältnismäßig guten Übereinstimmung der Energie (das Molekül besitzt eine Anregungsenergie von ungefähr 2,6 Volt, das Atom braucht zur Anregung 2,1 Volt, von der Anregungsenergie des Moleküls kann dabei noch ein Teil als Kernschwingung des Moleküls erhalten bleiben) sicher nicht kleiner ist als der gaskinetische, dürfte man mit der Stoßzeit in die Größen der mittleren Verweilzeit der Na_2-Moleküle kommen.

Bei unseren Versuchsbedingungen hingegen muß ein anderer Prozeß die *D*-Linienemission auslösen: die Dissoziation angeregter Na_2-Moleküle durch Stöße mit genügend schnellen Fremdgasatomen.

Die eingestrahlten Linien werden vom Na_2-Molekül wohl folgendermaßen absorbiert[1]):

Zn	4811	in der Na_2-Bande	$0'' \to 4'$	{20 785 cm^{-1}}
Zn	4722	„ „ „ „	$1'' \to 9'$	{21 196 „ }
Cd	4800	„ „ „ „	$1'' \to 6'$	{20 858 „ }
Cd	5086	„ „ „ „	$4'' \to 1'$	{19 678 „ }
Mg	{5167	„ „ „ „	$7'' \to 1'$	{19 354 „ }
	{5183	„ „ „ „	$8'' \to 2'$	{19 280 „ }

" beziehen sich auf die Kernschwingungen des Grundterms, ' auf die des angeregten Terms.

Bei Zusatz von Helium von 1 mm Druck wird die durch die Zn-Linie 4722 Å angeregte, also vom neunten Kernschwingungszustand ($v' = 9$) des angeregten Terms ausgehende Resonanzserie, ganz deutlich stärker ausgelöscht als die von 4811 Å angeregte, vom vierten ($v' = 4$) ausgehende. Ebenso die durch Cd 4800 angeregte ($v' = 6$) merklich stärker als die von 5086 ($v' = 1$) angeregte. Bei Magnesiumanregung ist verständlicherweise keine Änderung der Intensitätsverteilung bei Fremdgaszusatz zu bemerken. Die *D*-Linien erscheinen in allen drei Fällen; am stärksten sicher bei Anregung mit den Zn-Linien.

Wir glauben, daß dieses Verhalten auf die Dissoziation der angeregten Na_2-Moleküle durch Stoß mit genügend schnellen Fremdgasatomen zurückzuführen ist; dabei dissoziieren die Na_2-Moleküle in ein angeregtes ($2\,^2P$) und ein unangeregtes Atom.

[1]) Die Na_2-Banden vgl. Frederickson u. W. W. Watson, Phys. Rev. **30**, 429, 1927.

Nach den neuesten Messungen von Loomis und Nussbaum[1]) hat man für die Dissoziationsarbeit des Na_2 0,76 Volt anzunehmen, d. h. für die Dissoziation im angeregten Zustand 2,1 + 0,76 = 2,86 Volt. Daraus bestimmt sich die den angeregten Molekülen zur Dissoziation fehlende Energie Δ für die einzelnen Linien:

λ	Zn		Cd		Mg	
	4722	4811	4800	5086	5167	5183
Anregungsspannung Volt	2,62	2,56	2,57	2,43	2,39	2,38
Δ	0,21	0,3	0,27	0,34	0,35	0,35

Hierbei ist bei der Differenzbildung Δ = Anregungsenergie minus Dissoziationsenergie die Kernschwingungsenergie des Grundzustandes berücksichtigt, die durch die Einordnung der Resonanzserie in das Bandensystem bekannt ist (s. oben).

Berechnet man nun die Zahl der Stöße bei der bei den Aufnahmen meist herrschenden Temperatur von 600° abs., welche mit einer Relativenergie größer als Δ erfolgen, so ergibt sich nach der Formel

$$Z = Z_0 \left(\frac{\varepsilon}{K\,T} + 1\right) e^{-\frac{\varepsilon}{K\,T}}\ ^2),$$

wobei Z die Zahl der Stöße mit einer Relativenergie größer als ε, Z_0 die Gesamtzahl der Stöße ist:

Cd 4800 $Z = 4{,}4 \cdot 10^{-2} Z_0$,
Zn 4811 $Z = 2{,}3 \cdot 10^{-2} Z_0$,
Zn 4722 $Z = 9{,}5 \cdot 10^{-2} Z_0$,
Mg 5167 $Z = 2 \cdot 10^{-2} Z_0$.

Berücksichtigt man, daß bei 600° abs. und einem Heliumdruck von 1 mm die Stoßzeit unter Annahme gaskinetischer Querschnitte $2 \cdot 10^{-8}$ sec beträgt, d. h. größenordnungsmäßig gleich der mittleren Lebensdauer des angeregten Moleküls ist, so sieht man, daß bei Annahme eines Wirkungsquerschnittes von der Größenordnung des gaskinetischen bei Anregung mit der Zn-Linie 4772 Å ungefähr jeder zehnte, bei Mg 5167 Å etwa jeder 50. primäre Erregungsprozeß infolge eines Zusammenstoßes zu einer Dissoziation mit darauf folgender D-Linienemission führen kann.

Unerklärt bleibt dabei unsere Beobachtung, daß mit wachsendem He-Druck (oberhalb 2 mm Hg) die Intensität der D-Linien nicht weiter

[1]) F. W. Loomis u. R. E. Nussbaum, Phys. Rev. (2) **40**, 380, 1932.
[2]) Siehe z. B. J. Franck u. P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. Berlin 1928.

zunimmt; da nach den neuen Messungen von Hámos[1]) eine Auslöschung der Resonanzstrahlung des Na durch He überhaupt keine Rolle spielen kann, bietet sich als einfache Erklärung nur die Annahme, daß das von uns verwandte He nicht ganz rein war, und daß bei großen He-Drucken die Auslöschung der *D*-Linien durch die hypothetische Verunreinigung (etwa H_2) die Verstärkung, die durch die Vermehrung der dissoziierenden Stöße verursacht werden müßte, überwog — eine Annahme, die freilich sonst durch nichts begründet erscheint.

Schwer verständlich ist weiter, daß nicht neben den *D*-Linien durch die Anwesenheit der Fremdgase auch die anderen Teile der Na_2-Banden im Fluoreszenzspektrum hervorgerufen werden; denn während doch nur immer ein kleiner Prozentsatz aller Zusammenstöße mit hinreichender relativer Energie erfolgt, um vollständige Dissoziation herbeizuführen, reicht die Energie praktisch jedes einzelnen Stoßes aus, um das Molekül in benachbarte Schwingungszustände zu überführen. Es ist dabei zu bedenken, daß hier die Dissoziation nicht etwa mit der Überführung des Moleküls auf eine andere Potentialkurve verbunden ist, wie in den kürzlich von Heil[2]) untersuchten Fällen, sondern der dissoziierte Zustand nur das oberste (kontinuierliche) Energieniveau desselben Kernschwingungs-Niveauschemas darstellt.

In der Arbeit von Heil wird gezeigt, daß im Falle des Te_2, Se_2, S_2 durch einen Zusammenstoß (wenn kein Übergang auf die andere Potentialkurve resultiert) in der Regel nur eine Überführung in den nächst benachbarten Schwingungszustand vorkommt; bei uns dagegen scheinen Überführung auf die benachbarten oder überhaupt irgendwelche diskrete Kernschwingungsniveaus durch Stöße praktisch überhaupt nicht vorzukommen, während der als Grenzfall eines solchen Vorgangs aufzufassende Prozeß der vollständigen Dissoziation des angeregten Na_2-Moleküls in ein normales und ein angeregtes Na-Atom bei einem Zusammenstoß von hinreichender Relativenergie eine ziemlich große Wahrscheinlichkeit besitzt. Es sei zum Schluß erwähnt, daß auch derartige Prozesse bei den Beobachtungen von Kinsay mitspielen dürften.

Ein Teil der bei diesen Versuchen verwandten Apparate ist Eigentum der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1932.

---

[1]) L. v. Hámos, ZS. f. Phys. **74**, 329, 1932.
[2]) O. Heil, ZS. f. Phys. **74**, 18, 1932.

Die Ultraviolettabsorption der Halogenderivate des Methans[1]).

Von **Adolf Henrici** in Göttingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Mai 1932.)

Es werden die Absorptionsspektra der Halogenderivate des Methans (bis auf Tetrajodkohlenstoff und die Fluoride) untersucht. Die im Methyljodid auftretenden diskreten Banden lassen sich in ein Termschema mit vier Frequenzen einordnen, während die Banden der übrigen Substanzen sich ähnlich zuordnen lassen. Die kontinuierlichen Absorptionsspektra zeigen eine Verschiebung des Spektrums nach langen Wellen mit zunehmender Zahl der Halogenatome im Molekül und den gleichen Gang mit steigendem Atomgewicht des Halogens. Die Kontinua werden Dissoziationsprozessen zugeordnet, bei denen Halogene abgetrennt werden und die angeregten (oder nicht angeregten) Partner mit großer kinetischer Energie auseinanderfliegen. Quantitative Aussagen über die Bindungsfestigkeit der Halogenatome konnten nicht gemacht werden.

Einleitung.

Der leitende Gesichtspunkt für die Untersuchungen der Absorptionsspektra einfacher organischer Moleküle ist der, zu versuchen, auf optischem Wege etwas über die Bindungsart und Bindungsfestigkeit dieser Moleküle zu erfahren, in Analogie zu den Ergebnissen an zwei- und dreiatomigen Molekülen. Man wird zunächst möglichst einfache mehratomige Moleküle untersuchen und feststellen, welche Veränderungen ihre Absorptionsspektra durch schrittweise Substitution erfahren. Da hierbei große Verschiebungen der Absorptionsgebiete zu erwarten sind, so ist es notwendig, den ganzen Spektralbereich vom Sichtbaren bis ins Schumanngebiet zu umfassen. Als einfachste in Frage kommende Substanzengruppe bieten sich die Reihen der Halogenderivate des Methans dar, deren Absorptionsspektra in der vorliegenden Arbeit untersucht sind. Hiervon sind bereits bekannt das Absorptionsspektrum des CCl_4 durch eine Untersuchung von Leifson[2]), sowie die Spektra von CH_3J, CH_3Br, CH_3Cl durch eine Arbeit von Herzberg und Scheibe[3]). Außerdem erschien noch während der Ausführung dieser Arbeit eine Untersuchung der Substanz CH_3J im nahen Ultraviolett durch Iredale und Mills[4]).

---

[1]) Göttinger Dissertation.
[2]) S. W. Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73, 1926.
[3]) G. Herzberg u. G. Scheibe, ZS. f. phys. Chem. (B) **7**, 390, 1930.
[4]) T. Iredale u. W. Mills, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 430, 1931.

Experimentelles.

Die Methode zur Aufnahme von Absorptionsspektren ist die gewöhnliche: Man durchstrahlt mit Licht, das ein kontinuierliches Spektrum besitzt, ein Absorptionsgefäß und untersucht das durchgehende Licht mit einem Spektrographen. Als Lichtquelle diente das kontinuierliche Emissionsspektrum des Wasserstoffs, das in üblicher Weise in einem Wasserstoffrohr erzielt wurde.

An das Wasserstoffrohr schloß sich nach beiden Seiten je ein Absorptionsgefäß mit Quarz- oder Flußspatfenstern an (vgl. Skizze Fig. 1), die direkt mit den Enden des Wasserstoffrohres verkittet waren, so daß sich ein besonderer Abschluß des Wasserstoffrohres erübrigte. Die Absorptions-

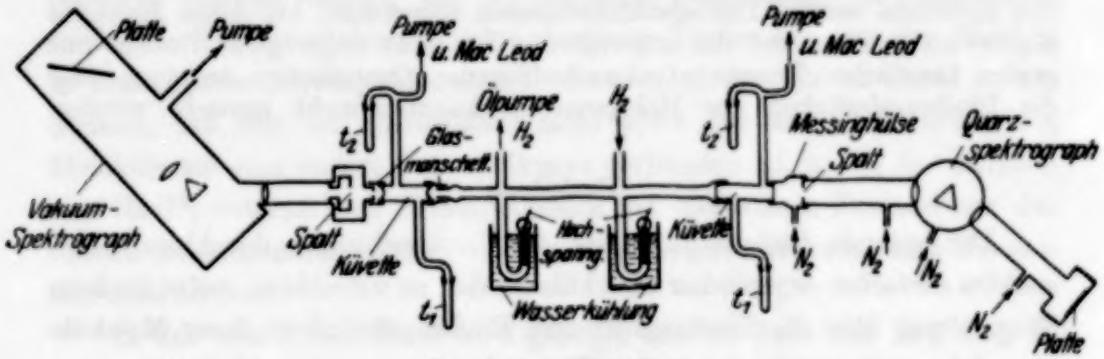


Fig. 1. Apparaturskizze.

gefäße wiederum waren direkt mit den Kollimatorrohren der Spektrographen verbunden, wobei der Flußspatspektrograph luftdicht angekittet war, während der Quarzspektrograph mit einer Messinghülse mit dem Absorptionsgefäß locker verbunden war. Messinghülse, wie auch Quarzspektrograph wurden von Stickstoff durchströmt, um die störende Sauerstoffabsorption zu vermeiden und so das Spektrum bis 1850 Å verfolgen zu können. Auf diese Weise wurde erreicht, daß die Spektra beider Spektrographen sich überlappten und ein lückenloser Verlauf der Absorption von 1520 Å bis 6000 Å beobachtet werden konnte.

Das Quarzgefäß nach der Seite zum Flußspatspektrographen hatte so dünne (eingezogene) Fenster, daß sie bis 1520 Å durchlässig waren. Der Vakuumspektrograph, dessen Flußspatprisma eine Seitenlänge von 3 cm hatte, besaß ein Öffnungsverhältnis von 1 : 7,9. Seine Dispersion betrug im Gebiet 2100 Å etwa 19,7 Å/mm, im Gebiet 1900 Å etwa 13,7 Å/mm und im Gebiet 1650 Å etwa 8 Å/mm. Der Quarzspektrograph, der mit einem

Quarzflußspatachromaten ausgerüstet war, hatte ein Öffnungsverhältnis von 1 : 10. Die Dispersion betrug im Gebiet 5500 Å ungefähr 750 Å/mm, im Gebiet 4000 Å etwa 280 Å/mm, im Gebiet 3000 Å etwa 100 Å/mm, im Gebiet 2500 Å etwa 50 Å/mm, im Gebiet 1950 Å etwa 14 Å/mm.

Die Kollimatorrohre beider Spektrographen, die Küvetten und das Wasserstoffrohr mußten wegen des langen Lichtweges besonders sorgfältig in die optische Achse einjustiert werden, um eine möglichst große Intensität zu erzielen. Man kam dann mit einer Belichtungszeit von etwa $^1/_4$ Stunde aus.

Auf beiden Seiten der Küvetten in etwa gleicher Entfernung befand sich jeweils ein kleines Ansatzgefäß, so daß die zu untersuchende Substanz von dem einen in das andere Gefäß hinüberdestilliert werden konnte. Die Dichtung dieser Gefäße, die mittels Normalschliffen an die Apparatur angesetzt und so leicht ausgewechselt werden konnten, erfolgte mit weißem Siegellack.

Die Substanzen wurden zum Teil vorher mehrfach durch Vakuumdestillation gereinigt und dann die Dampfdruckkurve bestimmt, die nach kleinen Drucken hin extrapoliert wurde. Alle Substanzen wurden im dampfförmigen Zustand untersucht. Vor jeder Aufnahme wurde der Vakuumspektrograph und die Küvette auf 10^{-4} bis 10^{-5} mm Hg ausgepumpt und dann ein Vergleichsspektrum aufgenommen, während die Substanz mittels flüssiger Luft ausgefroren war. Der Spektrograph wurde während einer Aufnahme dauernd ausgepumpt. Die für die Absorptionsaufnahmen erforderlichen Dampfdrucke wurden dadurch hergestellt, daß das Gefäß mit der Substanz auf verschiedene Temperaturen gebracht wurde.

Um die störende Absorption eventuell auftretender Zersetzungsprodukte zu vermeiden, wurde mittels eines Druckgefälles dafür gesorgt, daß während der Belichtung der Dampf durch die Küvette strömte. Das erforderliche Druckgefälle wurde so erreicht, daß die beiden jeweils vor und hinter der Küvette befindlichen Ansatzgefäße auf verschiedener Temperatur gehalten wurden, so daß die Substanz aus dem Vorratsgefäß in das andere Gefäß hinüberdestillierte. Zur Herstellung des gerade in der Küvette gewünschten Druckes wurden die entsprechenden Temperaturen aus der Dampfdruckkurve entnommen, so daß sich der Dampfdruck in der Küvette ungefähr als arithmetisches Mittel der durch die jeweiligen Temperaturen bedingten Drucke in beiden Substanzgefäßen ergab. Die Konstanz des Druckgefälles und damit des Küvettendruckes während der Belichtungszeit wurde mittels McLeod bzw. gewöhnlichen Manometers geprüft.

Die Temperaturbäder von 15° bis — 80° C wurden mittels Acetonbädern[1]) hergestellt, deren Temperatur mit einem Pentanthermometer gemessen wurde. Die Temperaturen von — 80° bis — 180° C wurden mittels flüssiger Luft bzw. Vermischung von warmer Luft mit verdampfender flüssiger Luft erreicht und mit Platinwiderstandsthermometer und Brückenanordnung gemessen.

Um auch bei den hochsiedenden und festen Substanzen einen genügenden Dampfdruck zu erzielen, mußte die Temperatur der Substanz über Zimmertemperatur gesteigert werden, was mit Wasserbädern geschah. Da aber das ganze Gefäß mitsamt dem mit Siegellack gekitteten Schliff in das Wasserbad eintauchte, konnte die Temperatur nur bis knapp 100° C gesteigert werden. Der Siegellack erweichte dann zwar, blieb aber noch vakuumdicht. Um zu verhindern, daß die Substanz sich außerhalb des Gefäßes gleich wieder an den kalten Glaswandungen kondensierte, mußte die ganze Glasleitung zwischen Vorratsgefäß und Kondensationsgefäß samt der Küvette elektrisch geheizt werden. Die Substanz kondensierte in diesen Fällen immer in ein Gefäß, das auf Zimmertemperatur gehalten wurde.

Zur Ausmessung der Spektren war es nötig, auf jede Aufnahme Eichlinien zu drucken. Benutzt wurden Quecksilberlinien, und zwar im Schumanngebiet 1849,6 Å und 1942,0 Å, im Quarzultraviolett und im Sichtbaren 5461 Å bzw. einige andere intensive Quecksilberlinien. Da das Wasserstoffrohr nach beiden Seiten zugebaut war, war die einzige Möglichkeit zur Erzeugung der Eichlinien die, in das Wasserstoffrohr einen kleinen Tropfen Quecksilber hineinzubringen, der ab und zu ergänzt werden mußte.

Die Platten wurden nach dem Verfahren von Duclaux und Jeantet[2]) mit weißer Vaseline sensibilisiert.

Ergebnisse.

Die Untersuchung der Methylhalogenide CH_3J, CH_3Br, CH_3Cl von Herzberg und Scheibe (l. c.) wurde wiederholt und im wesentlichen bestätigt. Das Methyljodid zeigte von langen Wellen her zunächst ein kontinuierliches Absorptionsspektrum, dessen Maximum bei etwa 2590 Å liegt, daran anschließend ein diskretes Spektrum. Da die Banden keine scharf begrenzten Bandenköpfe haben, wurden die Schwerpunkte der Banden (Mitten) ausgemessen, die in Tabelle 1 aufgeführt sind. Die roh abgeschätzten

[1]) Mischung von Aceton von Zimmertemperatur mit Aceton von — 80° C, das durch Kohlensäureschnee abgekühlt war.

[2]) J. Duclaux u. P. Jeantet, Journ. de phys. et le Radium **2**, 156, 1921.

Tabelle 1. Methyljodidbanden.

Bandenbreite von – bis	Bandenmitte λ Å	ν cm^{-1}	Bemerkungen Druck	Breite	Intensität	Schärfe	Bandenbezeichnung	Werte von Herzberg und Scheibe λ Å	ν cm^{-1}	Bezeichnung	Diff. Δ Å
1562—1590	1576	63 450	Sehr breit. Wegen des				D_4?				
1604,4—1617,0	1610,8	62 080	fehlenden kontinuierlichen				D'_3?				
1619,0—1629,2	1625	61 540	Untergrundes nur ungenau				D_3?				
1644,2—1650,8	1647,5	60 700	ausmeßbar				D'_2?				
	1662,5	60 150	h.			v.	D_2	1663,4	60 120	D_2?	+ 0,9
1673,9—1677,8	1675,8	59 670	t.	br.				1675,6	59 680		− 0,2
	1680,1	59 520	t.	sm.		rsf.	d'_1	1679,8	59 530	D_2?	− 0,3
	1685,8	59 320	t.	sm.	sch.		D'_1	1685,2	59 340		− 0,6
1697,3—1700,1	1698,7	58 870	t.	br.	s.	rsf.	D_1	1697,8	58 900	D_1	− 0,9
	1709,2	58 505	h.	sm.	sch.		c'_4	1709,9	58 480		+ 0,7
	1714,1	58 340	h.	sm.	sch.		C'_4	1714,7	58 320		+ 0,6
	1723,6	58 020	t.	sm.	ssch.		c_4	1723,8	58 010		+ 0,2
	1728,2	57 865	t.	sm.	ssch.		C_4	1728,3	57 860	C_4	+ 0,1
	1739,9	57 475	h.	sm.	sch.		c'_3	1740,6	57 450		+ 0,7
	1744,9	57 310	t.	sm.	sch.		C'_3	1745,5	57 290		+ 0,6
	1761,2	56 780	t.	sm.	s.	rsf.	C_3	1761,2	56 780	C_3	± 0,0
	1775,3	56 330	h.	sm.		v.	c'_2	—	—		—
	1780,0	56 180	t.	sm.	ssch.		C'_2	1780,3	56 170		+ 0,3
	1788,0	55 930	t.	sm.	ssch.	sf.	c_2	1788,0	55 930		± 0,0
1794,1—1797,3	1795,7	55 690	t.	br.		rsf.	C_2	1795,2	55 705	C_2	− 0,5
	1815,0	55 095	t.	sm.		sf.	C'_1	1815,5	55 080		+ 0,5
	1823,3	54 845	t.	sm.	ssch.	v.	c_1	1823,1	54 850		− 0,2
1829,4—1834,2	1831,8	54 590	t.	br.	s.	rsf.	C_1	1830,7	54 625	C_1	− 1,1
1863,4—1866,2	1864,8	53 625	h.	br.	sch.		b'_4	1866,7	53 570		+ 1,9
	1874,0	53 360	h.	sm.	ssch.	v.	B'_4	—	—		—

Fortsetzung der Tabelle 1.

Bandenbreite von — bis	Bandenmitte λ Å	ν cm^{-1}	Bemerkungen: Druck	Breite	Intensität	Schärfe	Bandenbezeichnung	Werte von Herzberg und Scheibe: λ Å	ν cm^{-1}	Bezeichnung	Diff. Δ Å
	1887,7	52 975	h.	sm.	sch.	v.	B_4	1887,5	52 980	B_4	— 0,2
	1901,8	52 580	t.	sm.	ssch.		b'_3	1901,2	52 600		— 0,6
	1911,3	52 320	t.	sm.	ssch.		B'_3	1911,0	52 330		— 0,3
	1916,1	52 190	h.	sm.			b_3	1914,3	52 240		— 1,8
	1927,5	51 880	t.	sm.	sch.	v.	B_3	1927,2	51 890	B_3	— 0,3
1935,7—1942,1	1938,9	51 575	h.	br.	sch.		b'_2	1938,7	51 580		— 0,2
	—	—						1941,4	51 510		—
	—	—						1943,6	51 450		—
	—	—						1947,0	51 360		—
	1949,7	51 290	h.	sm.	sch.		B'_2	1949,0	51 310		— 0,7
	1957,2	51 095	h.	sm.	sch.		b_2	1955,8	51 130		— 1,4
	1968,1	50 810	t.	sm.	s.	sf.	B_2	1968,5	50 800	B_2	+ 0,4
1976,8—1984,8	1980,8	50 485	h.	br.	v.		b'_1	—	—		—
	—	—						1987,3	50 320		—
	—	—						1990,0	50 250		—
	1993,2	50 170	h.	sm.			B'_1	1992,4	50 190		— 0,8
	2000,8	49 980	t.	sm.	ssch.	v.	b_1	1997,6	50 060		— 3,2
	2011,3	49 720	t.	sm.	s.	sf.	B_1	2011,6	49 710	B_1	+ 0,3
	2033,0	49 190	h'.	sm.	sch.	v.	B'_0	2032,9	49 190	B'	— 0,1
	2063,4	48 465	h'.	sm.	sch.	sf.	B''_0	2063,6	48 460	B'	+ 0,2

Erklärung der Abkürzungen:

sm. = schmal,
sch. = schwach,
ssch. = sehr schwach,
sf. = relativ scharf,
rsf. = mit relativ scharfer kurzwelliger Kante,
v. = verwaschen,

t. = erscheint bei tiefen Drucken,
h. = erscheint bei höheren Drucken,
h'. = erscheint bei hohen Drucken,
br. = breit,
s. = stark.

Intensitäten sind aus Fig. 2 ersichtlich. Die Breite der Banden und der Grad der Verwaschenheit ist sehr verschieden. Bei besonders breiten Banden ist ihre Begrenzung angegeben. Infolge der mehr oder weniger starken Verwaschenheit schwankt die Genauigkeit der Ausmessung von 0,2 Å bis etwa 1 Å, bei einigen sogar darüber hinaus. Demgemäß weichen auch die vorliegenden Messungen von denen von Herzberg und Scheibe ab. Die Bandenanalyse ergab außer den Hauptbanden, die wie bei Herzberg und Scheibe zugeordnet wurden, eine Einordnung aller Banden bis auf einige (sehr ungenau auszumessende) Banden im Vielliniespektrum des Wasserstoffs. Die auftretenden vier Frequenzen um 280, 480, 760 und 1100 cm^{-1} werden weiter unten erörtert.

Das Methylenjodid zeigte wiederum von langen Wellen her zunächst ein kontinuierliches Absorptionsgebiet mit einem Maximum bei ungefähr 3000 Å, das also gegen das Maximum des Methyljodids zu längeren Wellen

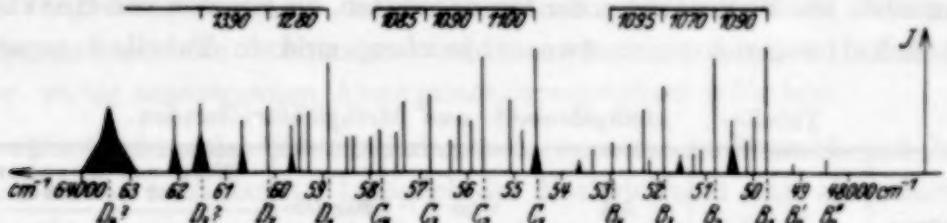


Fig. 2. Intensitätsverhältnisse der CH_3J-Banden.

verschoben ist, außerdem noch zwei relativ schmale Absorptionsmaxima bei 1865 und 1970 Å. Statt der zahlreichen Banden beim Methyljodid beobachtet man hier nur noch fünf breite, diffuse Banden, deren Wellenlängen für die Bandenmitten in Tabelle 2 angegeben sind.

Tabelle 2. Methylenjodidbanden.

λ Å	λ Å Bandenmitte	ν cm^{-1} Bandenmitte	Bezeichnung
1706—1713	1709	58 510	B_3
1721—1728	1725	57 970	B'_3
1740—1746	1743	57 370	B_2
1751—1765	1758	56 880	B'_1
1770—1786	1778	56 240	B_1

Da beim Jodoform trotz der Küvettenbeheizung mit dieser Versuchsanordnung die Dampfdrucke nicht genügend gesteigert werden konnten,

war nur die stärkste Absorption zu beobachten, die im äußersten Ultraviolett lag und sich auf der langwelligen Seite nur bis 1590 Å verfolgen ließ. Die Absorption ist ganz kontinuierlich, von irgendeiner Struktur ist nichts zu sehen. Der kontinuierliche Absorptionsverlauf scheint ähnlich wie bei den weiter unten besprochenen Substanzen Tetrabromkohlenstoff, Methylenchlorid usw. zu sein.

Ebenfalls wegen des niedrigen erreichbaren Dampfdruckes und außerdem besonders wegen seiner großen Instabilität konnte der Tetrajodkohlenstoff nicht untersucht werden.

Das Methylbromidspektrum zeigt einen ähnlichen Verlauf wie das des Methyljodids. Zunächst wieder ein kontinuierliches Absorptionsgebiet mit einem Maximum bei etwa 1943 Å, das gegen das Methyljodidmaximum zu kurzen Wellen verschoben ist, und daran anschließend einige diskrete Banden, die aber im Vergleich zu den Methyljodidbanden sehr breit und diffus sind. Die Wellenlängen der Bandenmitten, die von den von Herzberg und Scheibe gemessenen etwas abweichen, sind in Tabelle 3 gegeben.

Tabelle 3. Methylbromid- und Methylchloridbanden.

Substanz	λ Å	λ Å Bandenmitte	ν cm^{-1} Bandenmitte	Bezeichnung	Werte von Herzberg und Scheibe		
					λ Å	ν cm^{-1}	Bezeichnung
CH_3Br	—	—	—	—	1660	60 180	C_2
	1686—1695	1691	59 135	B'_3	1693	59 100	C_1
	—	1707	58 580	B_3	—	—	—
	—	1746	57 275	B_2	1750	57 150	B_2
	—	1755	56 980	b'_1	1760	56 850	—
	1782—1790	1786	55 990	B_1	1785	56 030	B_1
CH_3Cl	1566—1568	1567	63 815	B_2	1574	63 500	—
	1591—1595	1593	62 775	B_1	1600	62 500	—

In demselben Maß, wie sich das Spektrum des Methylenjodids gegen das des Methyljodids vereinfachte, vereinfacht sich das Spektrum des Methylenbromids gegenüber dem des Methylbromids. Es bleibt beim Methylenbromid nur noch ein kontinuierliches Absorptionsspektrum mit einem nur sehr flachen Absorptionsmaximum bei etwa 1698 Å. Dasselbe Absorptionsbild zeigt auch Bromoform, ebenfalls mit einem sehr flachen Absorptionsmaximum bei etwas 1699 Å, während der Tetrabromkohlenstoff nur noch eine stetig kontinuierliche Absorption zeigt, deren Maximum wahrscheinlich jenseits der Beobachtungsgrenze im äußersten Ultraviolett liegt.

Da bei den Bromiden in dem Spektralgebiet von 1830 Å bis 1670 Å Absorptionsmaxima vorliegen, ist besonders zu bemerken, daß gerade in diesem Spektralbereich das Wasserstoffkontinuum ein Intensitätsminimum hat, was besonders durch das anschließende sehr intensive Viellinienspektrum des Wasserstoffs hervortritt, so daß leicht an dieser Stelle ein Absorptionsmaximum vorgetäuscht werden kann, wie dies auch bei Leifson (l. c.) beim Tetrachlorkohlenstoff geschehen ist. Um zu entscheiden, ob an dieser Stelle ein Absorptionsmaximum vorliegt, nimmt man das Wasserstoffkontinuum mit verschiedenen Belichtungszeiten auf und sucht sich diejenige davon aus, bei der die Intensität, d. h. Plattenschwärzung einer bestimmten (an der vermeintlichen Absorptionsminimumsstelle gelegenen) Wasserstofflinie gerade so groß ist, wie die Schwärzung derselben Linie auf der betreffenden Absorptionsaufnahme. Ein Absorptionsmaximum liegt dann vor, wenn das Kontinuum in der Absorptionsaufnahme schwächer ist als das Vergleichskontinuum. Ist die Schwärzung gleich stark, so ist kein Absorptionsmaximum vorhanden und man kann auf einen horizontalen bzw. stetig ansteigenden Absorptionskurvenverlauf schließen.

Die Spektra der Chloride haben sich gegen die der Bromide und Jodide noch weiter vereinfacht. Lediglich das Methylchlorid zeigt einen horizontalen Absorptionskurvenverlauf, dessen Mitte etwa bei 1725 Å liegt, während Herzberg und Scheibe ein sehr flaches Maximum bei etwa 1730 Å fanden. Ferner sind zwei relativ breite Banden vorhanden bei 1566 Å und 1593 Å (Bandenmitte) (Tabelle 3).

Die Absorption des Methylenchlorids[1]), Chloroforms und Tetrachlorkohlenstoffs verläuft stetig kontinuierlich, ohne eine Spur von diskreten Banden oder Absorptionsmaxima zu zeigen, ähnlich wie beim Tetrabromkohlenstoff. Auch hier werden die Absorptionsmaxima wohl jenseits der Beobachtungsgrenze im äußersten Ultraviolett liegen. Leifson (l. c.) gibt allerdings beim Tetrachlorkohlenstoff bei niedrigen Drucken zwischen

---

[1]) Bei der von Schering-Kahlbaum bezogenen Substanz traten in dem Spektralbereich 1950 Å bis 2100 Å diskrete Banden auf (siehe Tabelle 5), die auch trotz weitgehender fraktionierter Destillation der Substanz im Spektrum der einzelnen Fraktionen erhalten blieben, wenngleich auch in der letzten Fraktion abgeschwächt erschienen. Leider sind die Banden nicht sehr scharf, da der Spalt des Spektrographen aus Intensitätsgründen zu breit war. Trotz sorgfältigster Fraktionierung konnte keine Änderung des Siedepunktes (42° C) festgestellt werden. Aus der Tatsache, daß die Untersuchung anderer (von Merck, Darmstadt, bezogener) Substanz die Banden nicht lieferte, ergibt sich, daß sie zwar nicht dem Methylenchlorid, vermutlich aber einer homologen Chlorverbindung mit ganz ähnlichen Eigenschaften zugehören. Unter Umständen liefert die

1830 Å und 1670 Å ein Absorptionsmaximum an, das aber nicht reell ist, sondern durch das oben schon erwähnte Intensitätsminimum des Wasserstoffkontinuums vorgetäuscht wird.

Bei allen untersuchten Substanzen lassen sich nach der langwelligen Seite die Absorptionen bis zu einer gewissen Grenze verfolgen, die sich bei wachsendem Dampfdruck prozentual schließlich nur noch wenig änderte, so daß sie zu einem Grenzwert hin zu konvergieren scheint, was auch durch eine Arbeit von Iredale und Mills (l. c.) bestätigt zu sein scheint. Dieser Grenzwert konnte aber nicht erreicht werden, da die Dampfdrucke nicht genügend gesteigert werden konnten. Bei allen Substanzen lassen sich nun zwei regelmäßige Gänge in den kontinuierlichen Spektren feststellen: Einmal rücken Absorptionsmaxima, wie auch die erreichten Absorptionsgrenzen in der Richtung Chlorid—Bromid—Jodid zu längeren Wellen, wie es auch von Herzberg und Scheibe gefunden wurde, zum anderen rücken

---

Kenntnis dieser Substanz spektroskopisch weitere Aufschlüsse für die Molekülstruktur.

Tabelle 5.

λ Å	ν cm^{-1}	λ Å	ν cm^{-1}
1949	51 310	2027	49 335
1960	51 020	2048	48 830
1974	50 660	2070	48 310
1985	50 375	2089	47 870
2005	49 875	2110	47 395

In derselben Spektralgegend (1870 bis 2200 Å) hatte Leifson im Äthylalkohol Banden gefunden, die aber schon von Herzberg und Scheibe als zu einer Verunreinigung gehörend nachgewiesen wurden. Sie erwiesen sich als einem Reaktionsprodukt von Hahnfett und Substanz zugehörig. Die Wellenlängen der Bandenmitte sind im Vergleich zu den von Leifson gefundenen Banden aus Tabelle 6 ersichtlich.

Tabelle 6 „Fett-Banden".

λ Å	ν cm^{-1}	Werte von Leifson	
		λ Å	ν cm^{-1}
1872	53 420	1872	53 420
1905	52 495	1902	52 575
1940	51 545	1936	51 650
1965	50 890	1969	50 790
2002	49 950	2003	49 925
2048	48 830	2039	49 045
2095	47 730		
2137	46 795		
2182	45 830		

die Absorptionsmaxima (soweit vorhanden) und gefundene Grenzen bei steigender Zahl der Halogenatome zu längeren Wellen, wie aus der Tabelle 4 ersichtlich ist.

Tabelle 4. Absorptionsmaxima und Grenzen aller untersuchten Substanzen.

Substanz	Grenze		Maxima					
			1. Maximum		2. Maximum		3. Maximum	
	λ Å	ν cm^{-1}	λ Å	ν cm^{-1}	λ Å	ν cm^{-1}	λ Å	ν cm^{-1}
CH_3J . .	2952	33 880	2590	38 600	—	—	—	—
CH_2J_2 .	3342	29 900	3000	33 300	1973	50 700	1868	53 530
CHJ_3 . .	(1590)	(62 890)	—	—	—	—	—	—
CH_3Br .	2415	41 400	1943	51 450	—	—	—	—
CH_2Br_2 .	2507	39 900	1689	59 200	—	—	—	—
$CHBr_3$.	2863	34 950	1695	59 000	—	—	—	—
CBr_4 . .	3500	28 550	—	—	—	—	—	—
CH_3Cl .	1995	50 150	1725?	57 900?	—	—	—	—
CH_2Cl_2 .	2090	47 800	—	—	—	—	—	—
$CHCl_3$.	2126	47 100	—	—	—	—	—	—
CCl_4 . .	2280	43 850	—	—	—	—	—	—

Diskussion.

A. Diskrete Banden. Wie oben schon gesagt, existieren nur beim Methyljodid eine große Zahl mehr oder weniger scharfer Banden, die sich bis weit ins Viellinienspektrum des Wasserstoffs hinein erstrecken. Die intensivsten Banden sind schon von Herzberg und Scheibe eingeordnet. Sie wurden zu mehreren Gruppen zusammengefaßt, von denen man drei deutlich unterscheiden kann. Herzberg und Scheibe deuteten sie mit Recht als zu verschiedenen Elektronensprüngen zugehörig. Diese Anregung liegt aus plausiblen Gründen höchstwahrscheinlich in der C—J-Bindung. Der Hauptbandenabstand innerhalb der ersten beiden Gruppen beträgt etwa 1085 cm^{-1} und wurde schon von Herzberg und Scheibe einer CH_3-Schwingung zugeschrieben. In der dritten Gruppe beträgt nach meiner Zuordnung der Bandenabstand etwa 1280 cm^{-1} (statt 1085 cm^{-1}). Somit wird die Zugehörigkeit dieser Gruppe zu einem Elektronensprung in der C—J-Bindung unsicher, wie trotz anderer Einordnung der Banden auch schon Herzberg und Scheibe geschlossen haben.

Es gelang nun auch, die zahlreichen übrigen Banden zu ordnen in einer Weise, die aus dem Termschema Fig. 3 ersichtlich ist. Die Zahlen zwischen den Niveaus bedeuten Termdifferenzen in cm^{-1}. Die Analyse ergab zwanglos das Auftreten auch der übrigen möglichen Schwingungen, nämlich der

Frequenzen etwa 280, 480, 760 cm^{-1}, wie sie in fast gleicher Größe[1])[2]) aus den Raman- und Ultrarotmessungen als Grundschwingungsquanten schon bekannt sind[3]). Infolge der Ungenauigkeit der Messung schwanken die Werte um gewisse Mittelwerte, die für die verschiedenen Elektronenzustände etwas verschieden zu sein scheinen. Während die Frequenz um 480 cm^{-1} einer gewöhnlichen Parallelschwingung entspricht, gehören die beiden anderen Frequenzen um 280 und 760 cm^{-1} nach den Deutungen der Raman- und Ultrarotmessungen zu senkrechten C—J-Schwingungen, alle drei im angeregten Zustand. Daß alle gefundenen Frequenzen von den entsprechenden Werten im Grundzustand abweichen, liegt vermutlich nicht nur an der Meßungenauigkeit, sondern auch daran, daß diese Schwingungen durch die Anregung beeinflußt und so die Schwingungsquanten abgeändert werden.

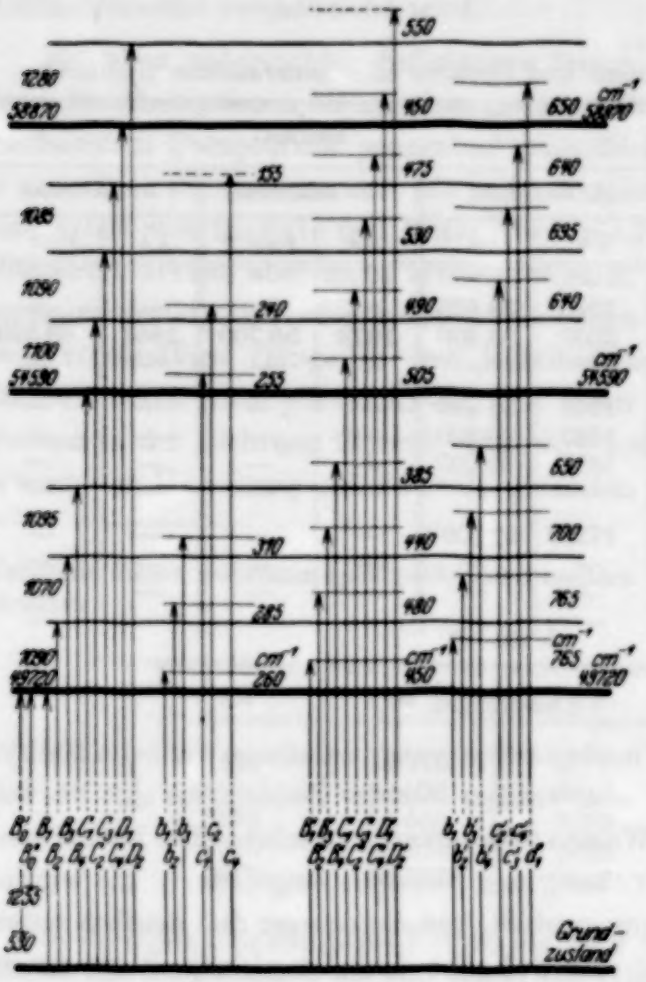


Fig. 3. Termschema des CH_3J.

[1]) W. H. Bennet u. C. F. Meyer, Phys. Rev. **32**, 888, 1928; W. Sleator, ebenda **38**, 147, 1931.

[2]) W. West u. M. Farnsworth, Trans. Faraday Soc. **27**, 145, 1931; A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, Sitz.-Ber. d. Akad. Wien **139** [2a], 1930; C. E. Cleeton u. R. T. Dufford, Phys. Rev. **37**, 362, 1931; W. D. Harkins u. H. E. Bowers, ebenda **38**, 1845, 1931; Gajendra N. Ball, ZS. f. Phys. **66**, 257, 1930.

[3]) Eine Schwingung von 260 cm^{-1} wurde allerdings im Ramaneffekt nur im Äthyljodid gefunden. Man kann ganz grob schätzen, daß sie im Methyljodid etwa 10% größer ist, analog den Chloriden, wo die Frequenz im Äthylchlorid 337 cm^{-1} und im Methylchlorid 372 cm^{-1} beträgt.

Sehr bemerkenswert ist, daß Banden auftreten, die sich als Senkrechtschwingungen einordnen lassen. Sie sollten nicht auftreten, wenn durch den Elektronensprung die C—J-Bindung, die die Symmetrieachse des Moleküls bildet, nur in ihrer Richtung beansprucht wird.

In diesem Falle wird nach dem Franck-Condonschen Prinzip keine potentielle Energie auf die Massen des C- und J-Atoms übertragen, die zu einer Schwingung senkrecht zur Symmetrieachse Anlaß gibt[1]).

In der Tat treten diese Banden sehr viel schwächer auf als die Banden der Parallelschwingungen (1085 und 480 cm^{-1}). Es sei noch bemerkt, daß die Banden der parallelen CH_3-Schwingung (1085 cm^{-1}) noch intensiver sind als die der parallelen C—J-Schwingung (480 cm^{-1}). Sollte die Deutung der Banden mit der Frequenz um 280 bzw. 760 cm^{-1} durch Senkrechtschwingungen sich bewähren, so würde das heißen, daß im angeregten Zustand eine Asymmetrie des Moleküls vorliegt. Denn in diesem Falle würde beim Elektronensprung auch auf die senkrechte Schwingung potentielle Energie übertragen werden. Gegen diese Deutung als Senkrechtschwingung spricht aber das Fehlen der Bande der Senkrechtschwingung, die vom schwingenden Grundzustand (880 cm^{-1}) ausgeht. Sie sollte, wenn auch mit schwacher Intensität, sichtbar sein. Man wird somit die Deutung als zweifelhaft bezeichnen müssen und kann die Möglichkeit, daß die Banden verschiedenen Elektronenzuständen angehören, nicht ausschließen.

Bei der Zuordnung der Banden sind alle Schwingungsniveaus in die angeregten Zustände verlegt, weil einmal die entsprechenden Banden auf der kurzwelligen Seite der Hauptbanden liegen, zum anderen diese Banden schon bei Drucken auftreten, bei denen im Grundzustand noch nicht genügend Moleküle mit angeregten Schwingungen vorhanden sein können. Erst bei höheren Drucken treten die beiden vorgelagerten Banden B_0' und B_0'' schwach auf, die, wie Herzberg und Scheibe zeigten, vom schwingenden Grundzustand aus absorbiert werden. Die Grundschwingungsquanten betragen 520 cm^{-1} für die parallele C—J-Schwingung und 1250 cm^{-1} für die parallele CH_3-Schwingung.

Eine einzige Bande, nämlich λ 1947,0 Å, die aber nur von Herzberg und Scheibe gemessen wurde und wegen ihrer offenbar geringen Intensität von mir nicht beobachtet wurde, läßt sich deuten als vom mit 520 cm^{-1} schwingenden Grundzustand ausgehend. Sie führt zu demselben oberen Zustand wie Bande B_3. (Der entsprechende Abstand der Bande 1987,3 Å von Bande B_2 beträgt nur 490 cm^{-1}.) Es fehlen in dem Termschema nur die

[1]) Hierauf machte freundlicherweise Herr Teller aufmerksam.

Übergänge b_4, c_3, c_1', die weder von Herzberg und Scheibe noch von mir beobachtet wurden. Andererseits sind die wenigen Banden, die *nur* von Herzberg und Scheibe beobachtet wurden (außer eventuell λ 1947,0 Å), nicht in das Termschema einzuordnen. Ebenso läßt sich λ 1675,8 Å nicht einordnen.

In derselben Weise wie die Methyljodidbanden lassen sich auch die Banden des Methylbromids, Methylchlorids und Methylenjodids einordnen, wie sich aus Fig. 4 ergibt. Die Zahlen zwischen den Niveaus bedeuten wieder die Termdifferenzen in cm^{-1}. Die Bezeichnung der Banden ist analog den entsprechenden Banden beim Methyljodid. Auch hier treten im wesentlichen die Schwingungsquanten der inneren CH_3-Schwingung sowie der parallelen C—J-Schwingung im angeregten Zustand auf. Im Methylbromid sind es etwa 1300 und 555 cm^{-1} (Grundschwingungsquanten 1295 bzw. 600 cm^{-1}). Die Frequenz 990 cm^{-1} dürfte der senkrechten C—BSr-Schwingung entsprechen, die nur in Ultrarotuntersuchungen, aber nicht in Ramanmessungen beobachtet ist. In Methylchlorid ist es etwa 1040 cm^{-1} (Grundschwingungsquant 1100 cm^{-1}) und im Methylenjodid sind es die Frequenzen etwa 1130 und 600 cm^{-1} (Grundschwingungsquanten 1340 bzw. 573 cm^{-1}).

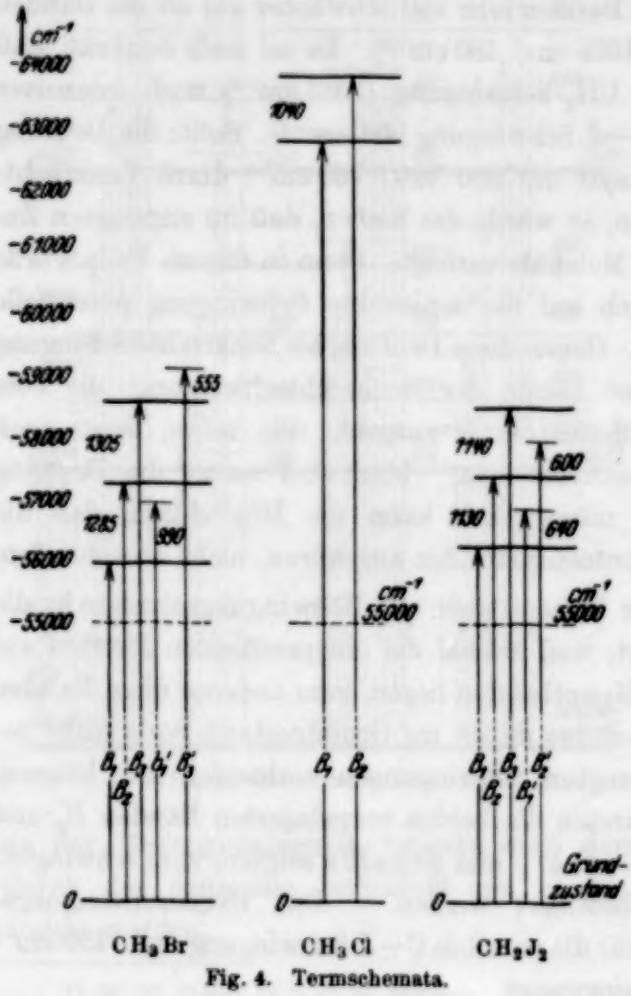


Fig. 4. Termschemata.

Außer den Methyljodidbanden haben alle beobachteten Banden diffusen Charakter. Diese Tatsache ist nach Herzberg[1]) eine Art Prä-

[1]) G. Herzberg, ZS. f. Phys. **61**, 604, 1930.

dissoziation, die durch die Abstoßungskurve, welche das Kontinuum auf der langwelligen Seite der Banden verursacht, hervorgerufen wird. Der Grund zu dieser Annahme ist, daß der diffuse Charakter der Banden vom Jod über Brom zum Chlor zunimmt. Diese Hypothese läßt sich nur durch Spektralaufnahmen mit größerer Dispersion prüfen, da bei den vielatomigen Molekülen auch eine scheinbare Diffusität durch Überlagerung vieler Linien (eventuell Bandengruppen) entstehen kann. Außer der Abstoßungskurve, die das Kontinuum auf der langwelligen Seite der Banden verursacht, existiert für alle Substanzen eine solche, die ein Maximum jenseits der Beobachtungsgrenze von etwa 1500 Å im äußersten Ultraviolett ergibt. Diese Abstoßungskurve verursacht ein mit steigendem Druck sich nach langen Wellen ausbreitendes kontinuierliches Absorptionsspektrum, das schließlich das diskrete Bandenspektrum überdeckt.

B. Kontinua. Bei den Halogenderivaten des Methans treten mit Ausnahme des Methyljodids hauptsächlich kontinuierliche Absorptionsspektra auf. Geht man vom Methylderivat schrittweise zum Tetrahalogenkohlenstoff, so zeigt sich, daß die Stärke der kontinuierlichen Absorption in dieser Richtung zunimmt und sich gleichzeitig nach längeren Wellen verschiebt. Genau dieselben beiden Erscheinungen hat man bei zunehmendem Atomgewicht des Substituenten, wenn man also bei konstanter Zahl der Halogenatome in der Richtung Cl—Br—J geht. Da bei diesen Lichtabsorptionen Kontinua auftreten, muß man ihnen Dissoziationsprozesse zuordnen. Die Zunahme der Stärke der Absorption mit zunehmender Zahl der Halogenatome läßt darauf schließen, daß auch die Kontinua durch Elektronensprünge verursacht werden, die in der C-Halogenbindung liegen. Zu dieser Annahme paßt auch gut, daß die Absorptionsstärke, wie erwähnt, vom Halogen abhängig ist. Diese Tatsache stellt ein Analogon dar zu dem entsprechenden Vorgang bei den Absorptionsspektra der reinen Halogenmoleküle, deren Stärke ebenfalls in Richtung Cl_2—Br_2—J_2 zunimmt. Elektronenübergänge, bei denen ein Zerfall in mehr als zwei Dissoziationsprodukte stattfindet, sollten weniger wahrscheinlich sein. Denn ein solcher Prozeß würde verlangen, daß entweder in einem Molekül durch einen Elektronensprung mehrere Bindungen von Anziehung in Abstoßung übergehen, oder aber daß mit dem Übergang eines Halogenatoms auf eine Abstoßungskurve ein großer Betrag an potentieller Energie auf ein zweites Halogenatom relativ zum Rest übertragen wird. Ist dieser Betrag größer als die betreffende Dissoziationsarbeit, so erfolgt die Abtrennung des zweiten Halogenatoms ohne einen Quantensprung in seiner Elektronenbindung.

Die auf der langwelligen Seite der Banden liegenden Kontinua der Methylhalogenide, bei denen jeweils nur ein Maximum vorliegt, waren schon von Herzberg und Scheibe (l. c.) einer Dissoziation in Methyl- und Halogenatom zugeordnet, wobei ein Partner als angeregt angenommen wurde, man aber nicht sicher entscheiden kann, ob das Methyl oder das Halogenatom angeregt ist. Die Zerfallsprodukte fahren in diesem Fall mit großer kinetischer Energie auseinander.

Beim Methylenjodid finden sich nun drei Absorptionsmaxima, von denen das langwelligste genau wie das des Methyljodids einer Dissoziation in CH_2J und J zuzuordnen ist, und wo wieder einer der beiden Partner angeregt ist. Die Tatsache, daß man beim Methyljodid nur ein Maximum findet, während man beim Methylenjodid mehrere beobachtet, verführt zu der Annahme, daß das zweite Maximum des Methylenjodids einer Dissoziation in $CH_2 + J + J^*$ zuzuordnen wäre, was aber oben in den allgemeinen Bemerkungen bereits als unwahrscheinlich bezeichnet wurde. Man muß daher annehmen, daß das zweite Maximum einer Elektronenanregung entspricht, das Molekül also zerfällt in CH_2J^* und J^*, wo also die Differenz des ersten und zweiten Maximums gleich einer Anregungsstufe des CH_2J wäre, während das dritte Maximum, das vom zweiten etwa 3000 cm^{-1} entfernt ist, außer dieser Anregung noch einer angeregten inneren C—H-Schwingung entspricht. Diese Annahme über den Zerfall verträgt sich auch mit der Tatsache, daß diese Maxima im Methyljodid nicht auftreten. Andererseits sollten nun auch in den anderen Methylenverbindungen mehrere Maxima auftreten. Aus dem oben Gesagten ist aber leicht zu verstehen, daß hier nur die intensivsten Maxima auftreten, während die anderen, d. h. die dem langwelligsten Maximum des Methylenjodids entsprechenden so schwach sind, daß sie nicht beobachtet werden. Das beim Methylenbromid beobachtete flache Maximum würde dem zweiten und dritten Maximum des Methylenjodids entsprechen, die aber nicht mehr getrennt zu beobachten sind. Beim Methylenchlorid ist auch dieses Maximum so schwach, daß es nicht mehr in Erscheinung tritt. Das beim Bromoform beobachtete flache Maximum entspricht wohl ebenfalls dem des Methylenbromids, also einer Dissoziation in $CHBr_2^*$ und Br^*. Daß beim Tetrabromkohlenstoff überhaupt kein Maximum mehr auftritt, und entsprechend beim Tetrachlorkohlenstoff, obwohl doch die Stärke der Absorption in dieser Richtung wächst, liegt vermutlich daran, daß das von kurzen Wellen herkommende Kontinuum dieses schon vorzeitig überlagert.

Die beiden Gänge, die die sämtlichen Absorptionsspektra aufweisen, nämlich die Verschiebung der Absorption sowohl bei steigendem Atomgewicht

des Halogens als auch bei wachsender Zahl der Halogenatome im Molekül nach langen Wellen hin, lassen sich in Zusammenhang bringen mit einer Auflockerung des gesamten Moleküls, wie sie auch mit den übrigen chemischen Tatsachen in Einklang steht. Es ist allerdings unmöglich, aus den spektroskopischen Daten irgendwelche quantitativen Aussagen über diese Auflockerung zu machen. Besonders zu bemerken ist, daß man aus der sogenannten Grenze der kontinuierlichen Absorption nicht irgendwelche Schlüsse auf die Dissoziationsarbeit ziehen kann, wie es Iredale und Mills (l. c.) getan haben[1]), da ihre Lage sich weitgehend mit Druck und Temperatur verschieben läßt.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Franck, möchte ich meinen herzlichsten Dank für die Förderung der Arbeit aussprechen, ebenso den Herren Assistenten für manchen wertvollen Ratschlag.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität, Mai 1932.

---

[1]) Iredale und Mills gelangen zu Werten von Abtrennungsarbeiten der einzelnen Halogenatome, die sie mit halb thermisch bestimmten vergleichen. Sie erreichen eine Übereinstimmung durch die Annahme, daß der Kohlenstoff einer Anregung von etwa 100 kcal bedürfe, um vierwertig zu werden, eine Hypothese, der man nicht zustimmen kann.

Eine Verbesserung des Filterdifferenzverfahrens zur Erzielung intensiver monochromatischer Röntgenstrahlen.

Von **Hans Küstner** in Göttingen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Mai 1932.)

Der Intensitätsanteil der $\beta + \gamma$-Linien an der beim Filterdifferenzverfahren wirksamen Linienstrahlung wird bestimmt. Er läßt sich durch eine Korrektur am Ergebnis ausschalten. Die wirksame monochromatische Strahlung entspricht dann dem $\alpha\alpha'$-Dublett sehr hohen Reinheitsgrades.

I. Der Verfasser[1]) hat in dieser Zeitschrift ein Filterdifferenzverfahren beschrieben, das es erlaubt, die charakteristische Sekundärstrahlung der Elemente von der störenden Streustrahlung zu trennen, die sie unter Einwirkung der erregenden Röntgenstrahlen aussenden. Als Differenz zweier Messungen, bei denen dasselbe Filter geeigneter Dicke einmal vor, einmal hinter dem Sekundärstrahler eingeschaltet wird, bleibt die reine Linienstrahlung der K-Serie des Sekundärstrahlers übrig. Durch Wahl geeigneter Selektivfilter lassen sich die $\beta + \gamma$-Linien weitgehend unterdrücken, so daß im wesentlichen das $\alpha\alpha'$-Dublett zur Wirkung gelangt. Zu welchem Prozentsatze die $\beta + \gamma$-Linien noch in dem wirksamen Linienspektrum enthalten sind, hängt von der Dicke des Selektivfilters ab. Je weitgehender man sie unterdrückt, um so geringer wird freilich auch die Intensität der $\alpha\alpha'$-Linien; die Forderung der Intensität setzt daher der Reinheit der Strahlung eine gewisse praktische Grenze.

Es soll im folgenden gezeigt werden, wie sich der Prozentgehalt, zu dem noch $\beta + \gamma$-Linienintensität im Linienspektrum vorhanden ist, bestimmen und durch Anbringen einer Korrektur eliminieren läßt.

Das Verfahren setzt das Intensitätsverhältnis zwischen dem $\alpha\alpha'$-Dublett und den $\beta + \gamma$-Linien als bekannt voraus. Der Verfasser hat hierfür als Mittelwert für die Angaben verschiedener Autoren die in Fig. 1 wiedergegebene Kurve angenommen.

Wie der Verfasser (l. c.) schon zeigte, ist es in manchen Fällen möglich, für verschiedene Sekundärstrahler, deren $\beta + \gamma$-Linien unterdrückt werden sollen, ein und dasselbe Selektivfilter zu verwenden. So kann z. B. ein Rh-Filter bei den Strahlern Cd, Ag und Pd dienen. Da sich der Gang und

[1]) H. Küstner, ZS. f. Phys. **70**, 324, 1931.

die Genauigkeit der Methode am besten an einem Beispiele zeigen lassen, so soll dieser Fall weiterhin behandelt werden.

Am Beispiele des Ni als Filter zeigte eine frühere Untersuchung des Verfassers[1]), daß sich beiderseits der Bandkante exakte Gerade ergeben, wenn man $\log \mu d$ als Funktion von $\log \lambda$ aufträgt, wobei μ der Schwächungskoeffizient, d die Filterdicke und λ die Wellenlänge ist. Es genügt demnach, auf jeder Seite der Bandkante zwei Schwächungsmessungen auszuführen.

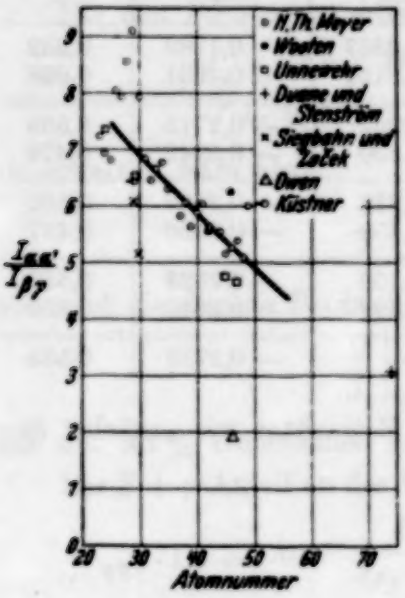


Fig. 1.

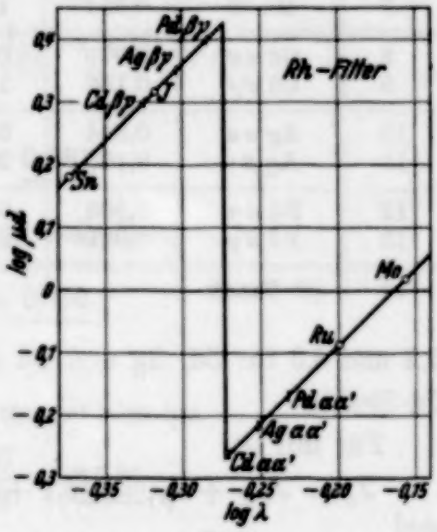


Fig. 2.

Bei der Untersuchung des Rh-Filters dienten als Strahler[2]) J, Sn, Ru und Mo. Spalte 2 von Tabelle 1 enthält in den Zeilen 1, 2, 6 und 7 die so gemessenen Intensitätsverhältnisse J/J_0. Hieraus folgt μd und $\log \mu d$. Fig. 2 zeigt die beiden auf diese Weise festgelegten Geraden beiderseits der ebenfalls eingetragenen Rh-Bandkante. Aus diesen Geraden lassen sich nun die μd-Werte für das $\alpha\alpha'$-Dublett und die $\beta + \gamma$-Linien jedes der drei Strahler Cd, Ag und Pd gesondert entnehmen, aus denen wiederum J/J_0 berechnet werden kann. Die so erhaltenen Werte zeigt Spalte 2 von Tabelle 1 in den Zeilen 8 bis 13. Außerdem wurde aber J/J_0 auch noch für die Strahlung von Cd, Ag und Pd direkt gemessen, wie Spalte 2 in den Zeilen 3 bis 5 zeigt.

Aus der in Fig. 1 wiedergegebenen Kurve lassen sich für die Intensitätsverhältnisse der $\alpha\alpha'$-Dubletts zu den $\beta + \gamma$-Linien bzw. die Werte 5,1,

---

[1]) H. Küstner, ZS. f. Phys. **70**, 468, 1931.

[2]) In Fig. 2 muß die Bezeichnung der Sn- und J-Punkte vertauscht werden.

Tabelle 1.

Zeile	1	2	3	4	5	6
	Strahler	J/J_0	μd	$\log \mu d$	$\log \lambda$	λ
1	J 53	0,2195	1,516	+ 0,1807	— 0,3726	0,424
2	Sn 50	0,1262	2,070	+ 0,3160	— 0,3178	0,481
3	Cd 48	0,507	—	—	—	—
4	Ag 47	0,486	—	—	—	—
5	Pd 46	0,452	—	—	—	—
6	Ru 44	0,441	0,819	— 0,0867	— 0,1989	0,632
7	Mo 42	0,354	1,038	+ 0,0162	— 0,1561	0,698
8	Cd $\alpha\alpha'$	0,579	0,547	— 0,262	— 0,2713	0,535
9	Cd $\beta\gamma$	0,136	1.995	+ 0,300	— 0,3242	0,474
10	Ag $\alpha\alpha'$	0,544	0,609	— 0,215	— 0,2520	0,560
11	Ag $\beta\gamma$	0,107	2,239	+ 0,350	— 0,3036	0,497
12	Pd $\alpha\alpha'$	0,508	0,678	— 0,169	— 0,2323	0,586
13	Pd $\beta\gamma$	0,0816	2,506	+ 0,399	— 0,2840	0,520
14	Rh-Bandk.	—	—	—	— 0,2733	0,533

5,2 und 5,3 für Cd, Ag und Pd entnehmen. Betrachten wir zunächst den Cd-*Strahler*.

Für ihn ist

$$J_0 = J_{\alpha\alpha'} + J_{\beta\gamma} = (5{,}1 + 1) \cdot J_{\beta\gamma} = 6{,}1 \cdot J_{\beta\gamma}$$

und

$$J = 0{,}579 \cdot J_{\alpha\alpha'} + 0{,}136 \cdot J_{\beta\gamma}$$
$$= (0{,}579 \cdot 5{,}1 + 0{,}14) \cdot J_{\beta\gamma} = (2{,}95 + 0{,}14) \cdot J_{\beta\gamma} = 3{,}09 \cdot J_{\beta\gamma}.$$

Also wäre zu erwarten, daß sich ergibt

$$\left.\frac{J}{J_0}\right|_{\text{ber.}} = \frac{3{,}09}{6{,}1} = \underline{0{,}507}.$$

In der Tat lieferte die direkte Beobachtung (Zeile 3 von Spalte 2)

$$\left.\frac{J}{J_0}\right|_{\text{beob.}} = \underline{0{,}507}.$$

Diese Übereinstimmung ist vorzüglich. Man erhält somit für den $\beta + \gamma$-Anteil der Cd-Strahlung bei Verwendung des Rh-Filters:

$$\frac{J_{\beta\gamma}}{J_{\beta\gamma + \alpha\alpha'}} = \frac{0{,}136}{3{,}09} = 4{,}4\,\%.$$

Für den Ag-*Strahler* ergibt dementsprechend die Rechnung

$$J_0 = (5{,}2 + 1) \cdot J_{\beta\gamma} = 6{,}2 \cdot J_{\beta\gamma},$$
$$J = (0{,}544 \cdot 5{,}2 + 0{,}107) \cdot J_{\beta\gamma} = 2{,}93 \cdot J_{\beta\gamma}.$$

Also wäre zu erwarten

$$\left.\frac{J}{J_0}\right|_{\text{ber.}} = \frac{2{,}93}{6{,}2} = \underline{0{,}472},$$

während die Messung selbst (Spalte 2, Zeile 4)

$$\left.\frac{J}{J_0}\right|_{\text{beob.}} = \underline{0{,}486}$$

ergab, mit einer Abweichung von 3%.

Für den Pd-*Strahler* erhält man rechnerisch

$$J_0 = (5{,}3 + 1) \cdot J_{\beta\gamma} = 6{,}3 \cdot J_{\beta\gamma},$$
$$J = (0{,}508 \cdot 5{,}3 + 0{,}0816) \cdot J_{\beta\gamma} = 2{,}77 \cdot J_{\beta\gamma};$$

zu erwarten wäre also

$$\left.\frac{J}{J_0}\right|_{\text{ber.}} = \frac{2{,}77}{6{,}3} = \underline{0{,}440},$$

während die direkte Beobachtung (Spalte 2, Zeile 5)

$$\left.\frac{J}{J_0}\right|_{\text{beob.}} = \underline{0{,}452}$$

mit nur 2,7% Unterschied lieferte.

Der $\beta + \gamma$-Anteil an der Gesamtstrahlung ist also bei

$$\text{Ag:}\quad \frac{J_{\beta\gamma}}{J_{\beta\gamma + \alpha\alpha'}} = \frac{0{,}107}{2{,}93} = \underline{3{,}7\%},$$

$$\text{Pd:}\quad \frac{J_{\beta\gamma}}{J_{\beta\gamma + \alpha\alpha'}} = \frac{0{,}0816}{2{,}77} = \underline{2{,}9\%}.$$

Man erkennt, daß ein und dasselbe Selektivfilter bei verschiedenen Strahlern einen verschiedenen prozentischen Anteil der $\beta + \gamma$-Linien an der Gesamtstrahlung durchläßt, der mit der Atomnummer des Strahlers steigt.

Eine gewisse Unsicherheit liegt zweifellos darin, daß die in Fig. 1 dargestellte Kurve für das Intensitätsverhältnis $J_{\alpha\alpha'} : J_{\beta\gamma}$ nicht genau bekannt ist. Es läßt sich aber zeigen, daß das Ergebnis durch diese Unsicherheit nur sehr wenig beeinflußt wird. Nimmt man nämlich bei Cd statt 5,1 den um 10% größeren Wert 5,6 für $J_{\alpha\alpha'} : J_{\beta\gamma}$ an, so würde aus den Beobachtungen

$$J_0 = (5{,}6 + 1) \cdot J_{\beta\gamma} = 6{,}6 \cdot J_{\beta\gamma},$$
$$J = (0{,}579 \cdot 5{,}6 + 0{,}136) \cdot J_{\beta\gamma} = 3{,}38 \cdot J_{\beta\gamma},$$

also

$$\left.\frac{J}{J_0}\right|_{\text{ber.}} = \frac{3{,}38}{6{,}6} = 0{,}512$$

folgen, und das unterscheidet sich von unserem obigen Ergebnis nur um 1%. Dann würde

$$\frac{J_{\beta\gamma}}{J_{\beta\gamma+\alpha\alpha'}} = \frac{0{,}136}{3{,}38} = 4{,}0\%;$$

die Meßergebnisse würden sich also nur um $4^0/_{00}$ unterscheiden, je nachdem, ob man die erste oder letzte Korrektur verwendet.

II. Der Einfluß der $\beta+\gamma$-Linien wird naturgemäß dann besonders ins Gewicht fallen, wenn eine Erscheinung untersucht wird, die eine Diskontinuität besitzt, welche gerade zwischen das $\alpha\alpha'$-Dublett und die $\beta+\gamma$-Linien fällt. Ein solcher Fall ist in der Nähe jeder Absorptionsbandkante eines Elementes gegeben, dessen Elektronenemission, dessen Emission charakteristischer Strahlung oder dessen Absorption untersucht werden soll. Es möge hier die Korrektur für eine Absorptionsmessung besprochen werden.

Im folgenden setzen wir den Prozentgehalt der $\beta+\gamma$-Intensität an der Gesamtstrahlung

$$\frac{J_{\beta\gamma}}{J_{\beta\gamma+\alpha\alpha'}} = p_{\beta\gamma}.$$

Dann ist

$$J_{\beta\gamma} = J_0 \cdot p_{\beta\gamma}, \quad J_{\alpha\alpha'} = J_0 \cdot (1-p_{\beta\gamma}),$$

wobei J_0 die auf den Absorbenten fallende Intensität bedeutet. Ist seine Dicke d, so ist die beobachtete Intensität J_b der austretenden Strahlung

$$J_b = J_{\alpha\alpha'} \cdot e^{-\mu_{\alpha\alpha'}d} + J_{\beta\gamma} \cdot e^{-\mu_{\beta\gamma}d} = J_0 \cdot e^{-\mu_b d}$$

oder

$$\frac{J_b}{J_0} = (1-p_{\beta\gamma}) \cdot e^{-\mu_{\alpha\alpha'}d} + p_{\beta\gamma} \cdot e^{-\mu_{\beta\gamma}d} = e^{-\mu_b d}.$$

Multiplikation mit $e^{+\mu_{\alpha\alpha'}d}$ liefert

$$1-p_{\beta\gamma} + p_{\beta\gamma} \cdot e^{\mu_{\alpha\alpha'}d-\mu_{\beta\gamma}d} = e^{\mu_{\alpha\alpha'}d-\mu_b d} = 1 + [e^{\mu_{\alpha\alpha'}d-\mu_{\beta\gamma}d} - 1] \cdot p_{\beta\gamma}.$$

Hierin ist

$$\mu_{\alpha\alpha'}d - \mu_b d = \Delta_{\mu d}$$

die Korrektur, die an dem beobachteten $\mu_b d$ anzubringen ist.

Diese wird bei genügender Selektivfilterung der verwandten Strahlung so klein sein, daß wir entwickeln und quadratische Glieder und solche höherer Ordnung von $\Delta_{\mu d}$ vernachlässigen dürfen. Dann erhalten wir für die Korrektur von μd

$$\underline{\Delta_{\mu d} = p_{\beta\gamma} \cdot [e^{+\mu_{\alpha\alpha'}d-\mu_{\beta\gamma}d} - 1].}$$

Der Exponent in der Klammer nimmt nur ausnahmsweise kleine Werte an; nur in Ausnahmefällen wird man daher die Klammer durch $\mu_{\alpha\alpha'}d - \mu_{\beta\gamma}d$

ersetzen dürfen. Soll nicht an μd, sondern an μ/ϱ eine Korrektur angebracht werden, so lautet diese

$$\Delta_{\mu/\varrho} = \frac{p_{\beta\gamma}}{\varrho d} \cdot [e^{+\mu_{\alpha\alpha'} d - \mu_{\beta\gamma} d} - 1].$$

Der Wert von $p_{\beta\gamma}$ wird nach den Ausführungen in Teil I als bekannt vorausgesetzt. Den Wert des Exponenten erhält man auf folgende Weise: man trägt die Logarithmen der beobachteten Werte $\mu_b d$ in Abhängigkeit von $\log \lambda$ auf. Der logarithmische Maßstab ist deshalb zweckmäßig, weil sich dann, wie oben erwähnt, beiderseits der Bandkante Gerade ergeben. Da die mittleren Wellenlängen des $\alpha\alpha'$-Dubletts sowie der $\beta + \gamma$-Linien bekannt sind, so findet man leicht aus dem Diagramm $\log \mu_{\alpha\alpha'} d$ und $\log \mu_{\beta\gamma} d$ und daraus $\mu_{\alpha\alpha'} d - \mu_{\beta\gamma} d$. Dabei wird allerdings vorausgesetzt, daß diese aus

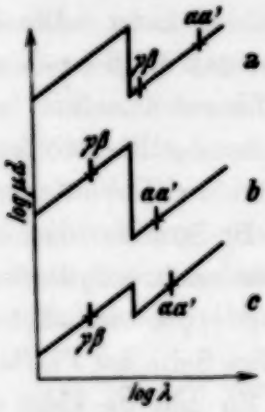


Fig. 3.

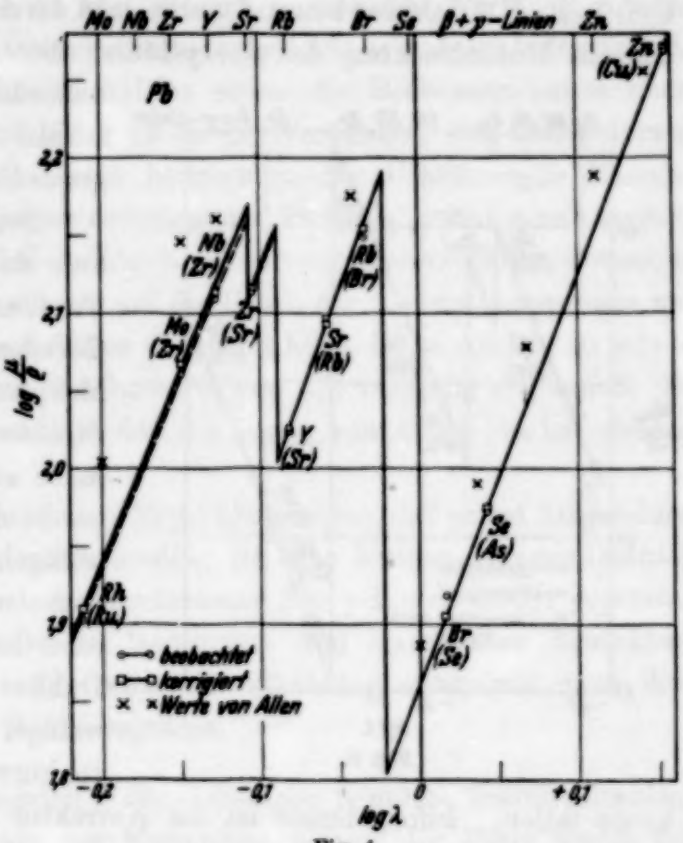


Fig. 4.

der noch unkorrigierten Kurve entnommene Differenz sich gar nicht oder nur sehr wenig von derjenigen unterscheidet, die die korrigierte Kurve liefern würde. Trifft dies nicht zu, so kann man die Differenz aus der korrigierten Kurve entnehmen und mit ihrer Hilfe einen noch genaueren Wert für die an der ursprünglichen Beobachtung anzubringende Korrektur berechnen.

Ist $\mu_{\alpha\alpha'} > \mu_{\beta\gamma}$, so ist auch die Korrektur positiv. Das ist stets der Fall, wenn die $\beta + \gamma$-Linien des charakteristischen Strahlers auf der langwelligen Seite der Bandkante des Absorbenten liegen (Fig. 3a).

Ist $\mu_{\alpha\alpha'} < \mu_{\beta\gamma}$, so ist auch die Korrektur negativ. Dieser Fall *kann* eintreten, wenn die $\beta + \gamma$-Linien auf der kurzwelligen Seite der Bandkante liegen (Fig. 3b). Indessen kann auch in diesem Falle $\mu_{\alpha\alpha'} > \mu_{\beta\gamma}$ sein, wie z. B. bei kleinen Absorptionssprüngen (Fig. 3 c).

Die Wichtigkeit der besprochenen Korrektur für genaue Untersuchungen möge an zwei Beispielen dargetan werden. Hierzu mögen die Absorptionsmessungen des Verfassers[1]) an den L-Bandkanten der Elemente Pb (Fig. 4) und U (Fig. 5) dienen. In beiden Fällen ist $\log \mu/\varrho$ als Funktion von $\log \lambda$ aufgetragen, und zwar die beobachteten Werte als Kreise, die korrigierten als Vierecke. Bei jedem Meßpunkte steht das Element, dessen charakteristische K-Strahlung benutzt wurde, und darunter in Klammer das Filter, das zur Unterdrückung der $\beta + \gamma$-Linien diente. Am oberen Rande ist außerdem die Lage der $\beta + \gamma$-Linien der Strahler kenntlich gemacht.

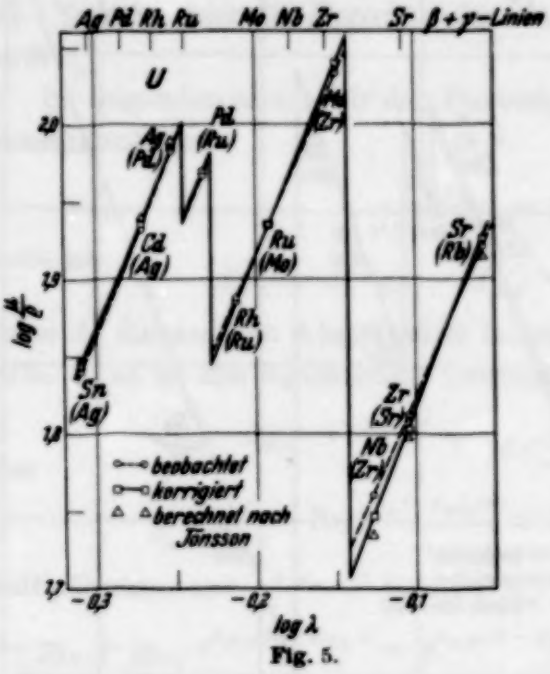


Fig. 5.

Beim Pb (Fig. 4) fällt zunächst auf, daß der Meßpunkt für Br-Strahlung merklich über der Geraden liegt, die man durch die Meßpunkte der Se- und Zn-Strahler ziehen kann. Die Ursache ist die, daß die $\beta + \gamma$-Linien bei Se und Zn auf derselben langwelligen Seite der Pb-Bandkante liegen wie ihre $\alpha\alpha'$-Dubletts, während beim Br-Strahler das $\alpha\alpha'$-Dublett zwar noch auf die langwellige, die $\beta + \gamma$-Linien aber auf die kurzwellige Seite der Pb-Bandkante fallen. Infolgedessen ist die Korrektur für Zn und Se klein und positiv, für den Br-Strahler aber negativ und groß. Man erkennt, wie vorzüglich die korrigierten Punkte auf einer Geraden liegen.

Beim U (Fig. 5) liegen nur alle K-Serienlinien des Sr-Strahlers auf der langwelligen Seite der U-Bandkante; demgegenüber fallen, sowohl beim Zr- als auch beim Nb-Strahler, die $\alpha\alpha'$-Dubletts auf die langwellige, die $\beta + \gamma$-Linien auf die kurzwellige Seite der U-Bandkante. So kommt es, daß sich hier auch die unkorrigierten Punkte auf eine Gerade legen lassen. Dieser Umstand könnte leicht dazu verleiten, die unkorrigierte Gerade

[1]) H. Küstner, Phys. ZS. **33**, 46, 1932.

mit ihrem zu kleinen Neigungswinkel zu verwenden, wodurch man einen zu kleinen Absorptionssprung erhielte. Auch beim U liegen die korrigierten Punkte vorzüglich auf einer Geraden. Derselbe Vorgang wiederholt sich auf dem Ast zwischen den L_{II}- und L_{III}-Bandkanten. Für den Ru-Strahler tritt hier keine Korrektur auf; hier zeigt sich der eigentümliche Fall, daß μ/ϱ für das $\alpha\alpha'$-Dublett auf dem Ast zwischen den L_{II}- und L_{III}-Bandkanten denselben Wert hat wie für die $\beta + \gamma$-Linien auf dem Aste zwischen den L_{I}- und L_{II}-Bandkanten. Die eckige Klammer in der Korrekturformel ist dann gleich Null.

In die Fig. 5 sind noch die nach Jönssons[1]) Formel berechneten Werte als Dreiecke und in Fig. 4 die von Allen[2]) gemessenen Werte als Kreuze eingetragen. Für U ist die Übereinstimmung mit Jönsson recht befriedigend. Bei Pb liegen die Ergebnisse Allens sowie die Rechenergebnisse nach Jönsson übereinstimmend höher als die des Verfassers. Das dürfte darauf zurückzuführen sein, daß infolge hygroskopischer Einflüsse die Massenbestimmung des in Filterpapier aufgesogenen $Pb(NO_3)_2$ nicht genau ausfiel. Da es dem Verfasser aber bei den hier beschriebenen Untersuchungen weniger auf den Absolutwert von μ/ϱ als auf die Größe der Absorptionssprünge ankam, bei denen Dichte und Masse praktisch keine Rolle spielen, so wurde von einer Nachprüfung der Absolutwerte von μ/ϱ vorläufig abgesehen. Zu beachten ist hier demgegenüber, daß die Werte von Allen stärker streuen als die des Verfassers.

Die vorstehend beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß es bei Anwendung der Filterdifferenzmethode zweckmäßig ist, den kleinen Intensitätsanteil der vom Selektivfilter noch durchgelassenen $\beta + \gamma$-Linien an der gesamten Linienstrahlung quantitativ zu bestimmen und durch eine Korrekturrechnung auszuschalten. Die wirksame Strahlung entspricht dann dem $\alpha\alpha'$-Dublett sehr hohen Reinheitsgrades.

Die bei den vorstehenden Untersuchungen benutzte Stabilivoltanlage sowie die Dämpfungswaage zur Massenbestimmung der Filter wurde mir von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft gütigst überlassen. Ihr sei mein allerwärmster Dank zum Ausdruck gebracht.

Göttingen, Laboratorium f. Mediz. Phys. an der Chir. Univ.-Klinik, 5. Mai 1932.

---

[1]) E. Jönsson, Dissertation Upsala 1928; Nature **120**, 695, 1927.
[2]) S. I. M. Allen, Phys. Rev. (2) **27**, 266, 1926; **28**, 907, 1926.

Feinstruktur von Ramanbanden.

II. Das Ramanspektrum von Ammoniak in wässeriger Lösung.

Von **A. Langseth** in Kopenhagen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1932.)

Das Ramanspektrum von Ammoniakwasser ist mit großer Dispersion aufgenommen worden. Es konnte dadurch das auch in flüssigem NH_3 beobachtete Triplett $\Delta\nu \sim 3300\,cm^{-1}$ in eine Reihe von diffusen Linien aufgelöst und von diesen 33 ausgemessen werden. Durch systematische Variation der NH_3-Konzentration wurde die Zugehörigkeit jeder Linie zum NH_3-Molekül sichergestellt. Es wird gezeigt, daß sämtliche Linien sich in eine Rotationsschwingungsbande einordnen lassen. Die Struktur ist die eines symmetrischen Kreisels und besteht aus fünf Zweigen: ein starker Q-Zweig ($\Delta J = 0$), zwei positive (R- und S-) Zweige und zwei negative (P- und O-) Zweige ($\Delta J = \pm 1$ bzw. ± 2). Die beiden äußeren, diffusen Komponenten des Tripletts sind die Intensitätsmaxima der R- und P-Zweige. Die Analyse zeigt, daß das in Wasser gelöste NH_3-Molekül im Vergleich mit dem gasförmigen Molekül sehr wenig deformiert ist, indem die Ramanbande eine Struktur hat, die — mutatis mutandis — der ultraroten 3 μ-Bande vollkommen entspricht. Es wird für die symmetrischen Kreisel die Intensitätsverteilung innerhalb jedes einzelnen Zweiges berechnet, und es werden Formeln gegeben, die die Berechnung der zwei Trägheitsmomente aus dem Abstand der Intensitätsmaxima des Q-Zweiges ermöglichen. Mittels dieser Beziehungen wird es wahrscheinlich gemacht, daß das Trägheitsmoment für die Rotation um die dreizählige Symmetrieachse der NH_3-Molekel (I_3) im Gegensatz zu dem Befund von Barker und von Badger und Mecke *kleiner* als die beiden anderen Trägheitsmomente ($I_1 = I_2$) ist. Auf Grund dieser Deutung werden folgende Werte berechnet: $I_3 = 1{,}4 \cdot 10^{-40}\,g\,cm^2$ und $I_1 = I_2 = 2{,}8 \cdot 10^{-40}\,g\,cm^2$.

1. Es ist mehrmals von verschiedenen Autoren[1]) hervorgehoben, daß die Ramanbanden von Flüssigkeiten immer ein inviduell charakteristisches Aussehen haben, und schon Raman und Krishnan[2]) haben die Vermutung ausgesprochen, daß die Ursache der Verbreiterung der Ramanlinien in der Rotation der Flüssigkeitsmolekeln zu suchen sei. Diese Annahme findet z. B. eine Stütze darin, daß — jedenfalls gewisse — Ramanbanden, wie Fujioka[3]) erst nachgewiesen hat, durch Temperaturerhöhung sich verbreitern, und weiter darin, daß, wie Raman und Krishnan[2]) als erste

[1]) Vgl. z. B. R. W. Wood, Phil. Mag. **6**, 1282, 1928; R. M. Langer u. W. F. Meggers, Bur. of Stand. Journ. of Res. **4**, 711, 1930; W. M. Dabadghao, Ind. Journ. Phys. **5**, 207, 1930.

[2]) C. V. Raman u. K. S. Krishnan, Nature **122**, 278, 882, 1928; Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 23, 1929.

[3]) Y. Fujioka, Nature **124**, 11, 1929; Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **11**, 205, 1929.

beobachtet haben, der starke Kern, der als unaufgelöster Q-Zweig zu deuten wäre, gewöhnlich viel weniger depolarisiert ist als der von den positiven und negativen Rotationszweigen herrührende diffuse Teil der Bande.

Man hat jedoch im allgemeinen angenommen, daß die Rotation der Flüssigkeitsmolekeln sehr stark gestört sei, so daß es infolgedessen nur in ganz besonderen Fällen möglich wäre, eine quantisierte Rotation im Ramanspektrum von Flüssigkeiten nachzuweisen, wie Mc Lennan und Mc Leod[1]) es in flüssigem Wasserstoff gefunden haben[2]). Wie der Verfasser schon in einer kurzen Notiz[3]) mitgeteilt hat, scheinen die Rotationen der Molekeln selbst im flüssigen Zustande nur verhältnismäßig wenig gestört zu sein, indem die Ramanbanden mit großer Dispersion untersucht oft eine Struktur haben, die der einer Rotationsschwingungsbande vollkommen ähnlich ist.

In der vorliegenden Arbeit wird über das Ramanspektrum des in Wasser gelösten Ammoniaks als ein Beispiel eines Rotationsschwingungsspektrums einer Flüssigkeit ausführlich berichtet.

2. *Ammoniak*, NH_3. Das Ramanspektrum von gasförmigem Ammoniak ist von Wood[4]) und von Dickinson, Dillon und Rasetti[5]) untersucht, die — außer Rotationslinien in der Umgebung der Erregerlinie — nur den unaufgelösten Q-Zweig einer Rotationsschwingungsbande mit $\nu = 3334\,\mathrm{cm}^{-1}$ entdeckten. In flüssigem Ammoniak[6]), sowie im Ammoniakwasser[7]) zeigen sich außerdem mehrere schwache Banden. Diese sind von verschiedenen Autoren[8]) mit der Assoziation der Flüssigkeitsmolekeln in Zusammenhang gebracht. A. Kastler[9]) hat auf eine andere Erklärungsweise hingewiesen, indem er das Triplett mit $\nu \sim 3300\,\mathrm{cm}^{-1}$ als Rotationszweige einer einzigen Schwingungsbande auffaßt.

---

[1]) J. C. McLennan und J. H. McLeod, Nature **123**, 160, 1929; Trans. Roy. Soc. Canada **22**, 413, 1928; ebenda **23**, 19, 1929; J. C. McLennan, H. D. Smith u. J. O. Wilhelm, ebenda **23**, 247, 279, 1929.

[2]) S. Bhagavantam (Nature **126**, 502, 1930) berichtet im Ramanspektrum des flüssigen Schwefelwasserstoffs schwache Rotationslinien in der Umgebung der Ramanlinie $\Delta\nu = 2578\,\mathrm{cm}^{-1}$ beobachtet zu haben.

[3]) A. Langseth, Nature **128**, 225, 1931.

[4]) R. W. Wood, Phys. Rev. **33**, 1097, 1929; Phil. Mag. **7**, 744, 1929.

[5]) R. G. Dickinson, R. T. Dillon u. F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 582. 1929.

[6]) P. Daure, Ann. de phys. **12**, 375, 1929. Dickinson, Dillon und W. Rasetti, l. c.; S. Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. **5**, 35, 1930.

[7]) A. Carrelli, P. Pringsheim und B. Rosen, ZS. f. Phys. **51**, 51, 1928

[8]) P. Daure, Trans. Faraday Soc. **25**, 825, 1929. A. Dadieuu. K. W. F. Kohlrausch, Die Naturwissensch. **18**, 154, 1930; J. B. Austin, Nature, **125**, 464, 1930; S. Bhagavantam, Ind. Journ, Phys. **5**, 48, 1930.

[9]) A. Kastler, C. R. **192**, 1032, 1931.

Experimentelles.

Das Ramanspektrum von NH_3 in wässeriger Lösung. Für die Aufnahme der Ramanspektren wurde die früher beschriebene Apparatur verwendet[1]), nur mit der Änderung, daß das Ramanrohr durch vier (statt zwei) 32 cm lange Quecksilberbogenlampen beleuchtet wurde. Es war notwendig, durch systematisches Ausprobieren die für die verschiedenen Teile des Spektrums günstigste Expositionszeit und Spaltbreite ausfindig zu machen. Um eine etwaige von der Wasserbande herrührende Struktur, die in demselben Gebiet wie die hier zu beschreibende NH_3-Bande fällt, möglichst sicher eliminieren zu können, wurde eine Reihe von NH_3-Lösungen von verschiedenen Konzentrationen (von ungefähr 15- bis 5-norm.) untersucht.

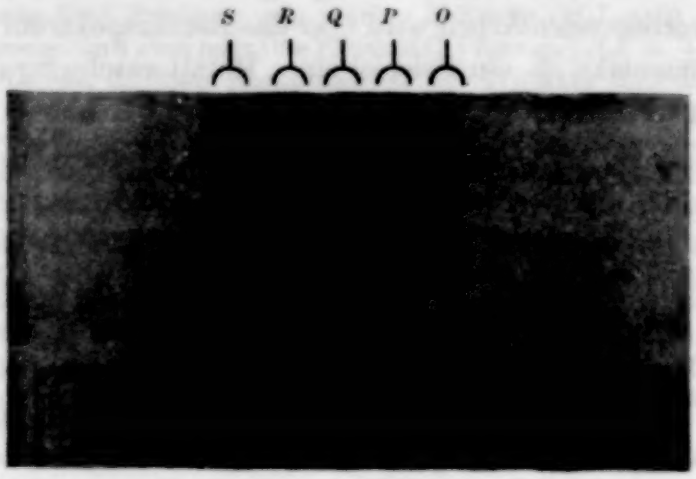


Fig. 1.

Durch Vergleich der Ramanspektren wurde kontrolliert, daß die Intensität jeder ausgemessenen Linie tatsächlich mit der NH_3-Konzentration parallel variierte.

Sämtliche Platten zeigen nur das auch in flüssigem Ammoniak gefundene starke Triplett ($\nu \sim 3300$ cm^{-1}), aber keine Spur von der dort beobachteten 1070 cm^{-1}-Frequenz. Fig. 1 ist die Vergrößerung einer Aufnahme mit verhältnismäßig großer Spaltbreite (0,05 mm) und zeigt das vom Hg 4047 Å angeregte Triplett. Sie läßt nur sehr undeutlich die schwer zu reproduzierende Struktur erkennen, aber die Ähnlichkeit des Tripletts mit einer Rotationsschwingungsbande dürfte doch augenscheinlich sein: ein starker Q-Zweig und beiderseits dieser, zwei, von den Intensitätsmaxima der positiven und negativen Zweige herrührende, diffuse Banden.

---

[1]) A. Langseth, ZS. f. Phys. **72**, 350, 1931.

Es zeigt sich nun, daß diese Banden, die beim ersten Anblick kontinuierlich erscheinen, sich unter passenden Bedingungen in eine Reihe von diffusen Linien auflösen lassen. Die Linien sind ziemlich breit (etwa 3 bis 5 cm^{-1}) und haben oft kein wohldefiniertes Maximum. Mehrere lassen deutlich eine weitere, nicht aufgelöste Struktur vermuten.

Die ausgemessenen Linien sind in Tabelle 1 aufgeführt. Jede Zahl ist ein Mittelwert aus mindestens zwei an zwei verschiedenen Aufnahmen vorgenommenen Messungen. Die Meßgenauigkeit ist wegen der Verschwommenheit der Linien durchschnittlich auf $\pm$ 1 bis 2 cm^{-1} beschränkt, bei den ganz schwachen Linien wahrscheinlich noch kleiner.

Tabelle 1.

Int.	ν in cm^{-1}	$\Delta\nu$ (4047 Å) gef.	$\Delta\nu$ (4047 Å) ber.	Übergang $\Delta J = \pm 1$	Übergang $\Delta J = \pm 2$	Übergang $\Delta Q = \pm 1$ u. 2	
0	21044	3661	3661	17 → 18			
0	062	3643	3642	16 → 17	7 → 9		
0	073	3632	3622	15 → 16			
0	096	3609	3603	14 → 15	6 → 8		
0	125	3580	3584	13 → 14			
0	139	3566	3565	12 → 13	5 → 7		
0	165	3540	3545	11 → 12			
1	176	3529	3526	10 → 11	4 → 6		
(3	204	—	—)				$\Delta\nu$ (Hg 4078 Å) = 3312
2	214	3491	3487	8 → 9	3 → 5		
2	233	3472	3468	7 → 8			
1	255	3450	3448	6 → 7	2 → 4		
2	272	3433	3428	5 → 6			
4	297	3408	3409	4 → 5	1 → 3		
3	310	3395				1 → 3	
4	319	3386	3390	3 → 4			
3	336	3369	3370	2 → 3	0 → 2		
1	354	3351	3351	1 → 2		0 → 2	
2	374	3331	3331	0 → 1			
3	384	3321				0 → 1	
10	393,6	3311,8	(3311,8)				Q-Zweig.
3	403	3302				1 → 0	
1	415	3290	3293	1 → 0			
1	432	3273	3273	2 → 1		2 → 0	
2	452	3253	3254	3 → 2	2 → 0		
3	470	3235	3234	4 → 3			
2	480	3226				3 → 1	
2	489	3216	3215	5 → 4	3 → 1		
0	527	3178	3176	7 → 6	4 → 2		
0	572	3133	3138	9 → 8	5 → 3		
0	606	3099	3099	11 → 10	6 → 4		
0	655	3050	3060	13 → 12	7 → 5		
0	683	3022	3021	15 → 14	8 → 6		

3. Für mehratomige Molekeln, wo auch Quantensprünge $\Delta J = 0$ erlaubt sind, muß man bekanntermaßen in der Rotationsstruktur der

Ramanbande außer den bei den zweiatomigen Molekeln beobachteten Q-, S- und O-Zweigen ($\Delta J = 0$ bzw. ± 2) noch einen positiven R-Zweig ($\Delta J = +1$) und einen negativen P-Zweig ($\Delta J = -1$) erwarten.

Im Falle eines symmetrischen Kreisels mit den Trägheitsmomenten $I_1 = I_2$ und I_3 gilt für die Rotationsenergie:

$$E = \frac{h}{8\pi^2 c}\left[\frac{1}{I_1}\cdot J\cdot(J+1) + \left(\frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_1}\right)\Omega^2\right] = B_1 J(J+1) + (B_3 - B_1)\Omega^2 \quad (1)$$

mit der Einschränkung: $|\Omega| < J$.

Vernachlässigt man in erster Annäherung die Kopplung zwischen Schwingung und Rotation, die im allgemeinen eine Änderung der Trägheitsmomente vom Anfangs- zum Endzustand zur Folge haben wird, muß die Rotationsschwingungsbande im Ramaneffekt den folgenden Formeln genügen:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Zweig:} & \\ S(J) & \nu = \nu_0 + 2B_1(2J+3) \\ R(J) & \nu = \nu_0 + 2B_1(J+1) \\ Q(J) & \nu = \nu_0 + O \\ P(J) & \nu = \nu_0 - 2B_1 J \\ O(J) & \nu = \nu_0 - 2B_1(2J-1) \end{array}\right\} \cdot \left\{\begin{array}{ll} +4(B_3 - B_1)(\Omega+1) & S(\Omega) \\ +(B_3 - B_1)(2\Omega+1) & R(\Omega) \\ +O & Q(\Omega) \\ -(B_3 - B_1)(2\Omega-1) & P(\Omega) \\ -4(B_3 - B_1)(\Omega-1) & O(\Omega) \end{array}\right\} \quad \text{Zweig:} \quad (2)$$

Die Rotationsquantenzahlen J und Ω beziehen sich auf die Anfangszustände.

Es folgt hieraus, daß die Rotationsstruktur sehr kompliziert sein wird. Die Bande besteht in bezug auf die Quantenzahl J (Rotation um eine Achse senkrecht zur Symmetrieachse des Moleküls) aus fünf Zweigen[1]). Jede von diesen Rotationslinien stellt aber das ν_0 einer fünfzweigigen Rotationsbande in bezug auf Ω (Rotation um die Symmetrieachse) dar. Es ist einleuchtend, daß die Linien sich oft zu einer unauflösbaren Menge anhäufen werden, so daß die Bande dadurch das oft beobachtete, breite, diffuse Aussehen bekommt.

Die beobachtete Ramanbande des Ammoniaks stellt ebenso wie die entsprechende ultrarote Absorptionsbande ($3\,\mu$)[2]) ein Beispiel einer verhältnismäßig einfachen Rotationsstruktur eines symmetrischen Kreiselmoleküls dar. Die Verhältnisse scheinen gerade in diesem Falle sehr günstig für die Auflösung und Analyse der Struktur zu sein, und zwar aus mehreren Gründen. Erstens ist die Schwingungsform von einer solchen Natur, daß die Rotation um die Symmetrieachse verhältnismäßig wenig aktiv ist,

---

[1]) Man sieht leicht, daß in diesem vereinfachten Falle jede zweite R- und P-Linie mit einer S- bzw. O-Linie zusammenfällt (vgl. Fig. 2). Ändern sich die Trägheitsmomente beim Übergang, so ist dies natürlich nicht mehr der Fall.

[2]) G. A. Stinchcomb u. E. F. Barker, Phys. Rev. **33**, 305, 1929.

wodurch die zu Ω gehörige Struktur stark zurücktritt. Zweitens scheint die Kopplung zwischen Schwingung und Rotation, wie auch Badger und Mecke[1]) gefunden haben, bei dieser Schwingungsform des NH_3-Moleküls sehr schwach zu sein, so daß die vereinfachten Formeln (2) mit großer Annäherung gültig sind. Endlich scheinen die mit den beiden Trägheitsmomenten verbundenen J- und Ω-Feinstrukturabstände solche Werte zu haben, daß die Linien sich nicht — wie es gewöhnlich der Fall ist — zu einer unauflösbaren Bande verwischen.

In Fig. 2 ist eine Analyse der J-Struktur der Ramanbande graphisch dargestellt. Man sieht, daß die beobachteten Linien sich zwangslos in die

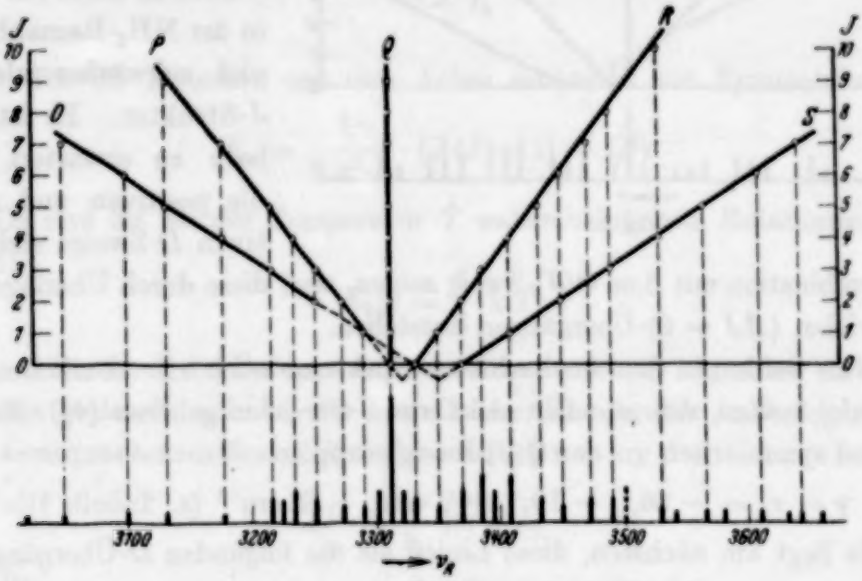


Fig. 2.

fünf Rotationszweige einordnen lassen. Diese Zuordnung gibt im Mittel:

$$2\,B_1 = 19{,}4\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Die mittels dieser Konstante aus den Formeln (2) berechneten Linien sind in Tabelle 1 aufgeführt. Wenn man die Verschwommenheit der Linien und die daraus folgende geringe Meßgenauigkeit in Betracht zieht, so darf die Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten als genügend bezeichnet werden. Es läßt sich in den Abweichungen kein Gang nachweisen, der auf quadratische Glieder in den Formeln (2) schließen läßt.

Aus

$$B_1 = \frac{h}{8\pi^2 c I_1} = 9{,}7\ \mathrm{cm}^{-1}$$

berechnet man

$$I_1 = 2{,}86 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{gcm}^2$$

[1]) R. M. Badger u. R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 333, 1929.

in guter Übereinstimmung mit den im ultraroten Spektrum gefundenen: $2{,}77 \cdot 10^{-40}$ (Barker); 2,79 und $2{,}74 \cdot 10^{-40}$ (Badger und Mecke).

Die oben eingeordneten J-Linien sind aber in Wirklichkeit — den Formeln (2) gemäß — Q-Zweige von ebensovielen (fünfzweigigen) Rotationsbanden in bezug auf die Quantenzahl Ω. Diese Banden haben alle dieselbe Struktur (abgesehen von dem Ausfallen einiger Linien infolge der Bedingung $\Omega \leqq J$). Diese Struktur ist in Fig. 3 schematisch dargestellt.

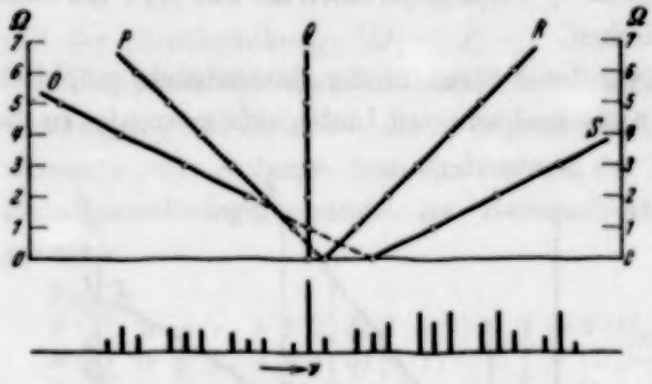


Fig. 3.

Wie schon oben erwähnt, ist die Ω-Struktur in der NH_3-Ramanbande viel schwächer als die J-Struktur. Es ist deshalb zu erwarten, daß die positiven und negativen Ω-Zweige sich nur in Kombination mit dem $Q(J)$-Zweig zeigen, weil diese durch Überlagerung von vielen ($\Delta J = 0$)-Übergängen entstehen.

Nun werden in dem beobachteten Spektrum noch vier ziemlich starke Linien gefunden, die offenbar nicht zur J-Struktur gehören (vgl. Fig. 2). Sie sind symmetrisch um den $Q(J)$-Zweig gruppiert:

$$\nu - \nu_0 = -86, \quad -10, \quad +9 \text{ und } +83 \text{ cm}^{-1} \text{ (s. Tabelle 1).}$$

Es liegt am nächsten, diese Linien als die folgenden Ω-Übergänge zu deuten:

bzw. $O(\Omega)$: $3 \to 1$, $P(\Omega)$: $1 \to 0$, $R(\Omega)$: $0 \to 1$ und $S(\Omega)$: $1 \to 3$.

Diese Zuordnung gibt im Mittel:

$$|B_3 - B_1| = 10 \text{ cm}^{-1}.$$

Bekanntermaßen läßt sich I_3 nicht eindeutig aus dem Linienabstand selbst berechnen, denn zu jedem $|B_3 - B_1|$ gehören zwei Werte von B_3, je nachdem $B_3 \gtrless B_1$, d. h. $I_3 \lessgtr I_1$ ist. Die Wahl zwischen diesen beiden Möglichkeiten muß durch Intensitätsbetrachtungen begründet sein. Im Voraus sei bemerkt, daß wir $B_3 = 19{,}7 \text{ cm}^{-1}$ für den wahrscheinlichsten Wert halten. Daraus ergibt sich:

$$I_3 = 1{,}4 \cdot 10^{-40} \text{ gcm}^2.$$

4. Wir werden jetzt die Intensitäten der Rotationslinien betrachten, und zwar die Intensitätsverteilung innerhalb jedes einzelnen Zweiges. Diese hängt bekanntlich von der durch die Temperatur bestimmten Ver-

teilung der Molekeln in den verschiedenen Rotationstermen des Anfangszustandes ab, und läßt sich — wie Bjerrum[1]) für die zweiatomige Molekel gezeigt hat — nach klassisch-statistischen Methoden berechnen.

Die gesamte kinetische Rotationsenergie des symmetrischen Kreisels, die durch die Formel (1) gegeben ist, setzt sich aus den Rotationsenergien in bezug auf die zwei verschiedenen Achsen des Moleküls zusammen. Die zur Anregung dieser beiden möglichen Rotationen erforderlichen Energien betragen:

a) für die Rotation um die Symmetrieachse,

$$E_3 = \frac{h^2}{8\pi^2 I_3} \cdot \Omega^2 \tag{3}$$

und

b) für die Rotation um eine Achse senkrecht zur Symmetrieachse,

$$E_1 = \frac{h^2}{8\pi^2 I_1} \cdot \left(J(J+1) - \Omega^2\right) \tag{4}$$

Da nun die bei der Temperatur T wahrscheinlichste Rotationsenergie durch:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot k\,T$$

gegeben ist, wo k die Boltzmannsche Konstante ist, folgt, daß die Mehrzahl der Molekeln sich bei der betreffenden Temperatur in den folgenden Rotationsquantenzuständen befinden müssen:

a)
$$\Omega = \frac{2\pi}{h}\sqrt{k\,T\,I_3} \tag{5}$$

und b)
$$J = -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{4\pi^2}{h^2}\,k\,T\,(I_1 + I_3)}. \tag{6}$$

Die Abstände ($\Delta\nu$) vom ν_0 [$Q(J) - Q(\Omega)$-Zweig] der Bande bis zu den Linien mit den Quantenzahlen J bzw. Ω in den verschiedenen Zweigen bekommt man aus (2):

Zweig:		
$S(J) - Q(\Omega)$	$\Delta\nu_{S(J)} = 2B_1(2J+3)$	
$R(J) - Q(\Omega)$	$\Delta\nu_{R(J)} = 2B_1(J+1)$	
$P(J) - Q(\Omega)$	$\Delta\nu_{P(J)} = 2B_1 \cdot J$	
$O(J) - Q(\Omega)$	$\Delta\nu_{O(J)} = 2B_1(2J-1)$	
$Q(J) - S(\Omega)$	$\Delta\nu_{S(\Omega)} = 4(B_3 - B_1)(\Omega+1)$	(7)
$Q(J) - R(\Omega)$	$\Delta\nu_{R(\Omega)} = (B_3 - B_1)(2\Omega+1)$	
$Q(J) - P(\Omega)$	$\Delta\nu_{P(\Omega)} = (B_3 - B_1)(2\Omega-1)$	
$Q(J) - O(\Omega)$	$\Delta\nu_{Q(\Omega)} = 4(B_3 - B_1)(\Omega-1)$,	

[1]) N. Bjerrum, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 640, 1914.

worin (wenn $\Delta\nu$ in cm^{-1} gemessen wird)

$$B_1 = \frac{h}{8\pi^2 c I_1} \quad \text{und} \quad B_3 = \frac{h}{8\pi^2 c I_3}$$

ist.

Aus den Gleichungen (5), (6) und (7) lassen sich Beziehungen zwischen den Trägheitsmomenten I_1 und I_3 und den Abständen $\Delta\nu$ ableiten. Es ist zweckmäßig, diesen Relationen die folgenden (angenäherten) Formen zu geben:

$R(J) - Q(\Omega)$- bzw. $P(J) - Q(\Omega)$-Zweig:

$$I_1 = \frac{kT}{4\pi^2 c^2 (\Delta\nu_{R,P(J)})^2}\left(1 + \frac{I_3}{I_1}\right) \pm \frac{h}{4\pi^2 c(\Delta\nu_{R,P(J)})} \tag{8}$$

$S(J) - Q(\Omega)$- bzw. $O(J) - Q(\Omega)$-Zweig:

$$I_1 = \frac{kT}{\pi^2 c^2 (\Delta\nu_{S,O(J)})^2}\left(1 + \frac{I_3}{I_1}\right) \pm \frac{h}{\pi^2 c(\Delta\nu_{S,O(J)})} \tag{9}$$

$Q(J) - R(\Omega)$- bzw. $Q(J) - P(\Omega)$-Zweig:

$$I_3 = \frac{kT}{4\pi^2 c^2 (\Delta\nu_{R,P(\Omega)})^2}\left(1 - \frac{I_3}{I_1}\right)^2 \pm \frac{h}{4\pi^2 c(\Delta\nu_{R,P(\Omega)})}\left(1 - \frac{I_3}{I_1}\right) \tag{10}$$

$Q(J) - S(\Omega)$- bzw. $Q(J) - O(\Omega)$-Zweig:

$$I_3 = \frac{kT}{\pi^2 c^2 (\Delta\nu_{S,O(\Omega)})^2}\left(1 - \frac{I_3}{I_1}\right)^2 \pm \frac{h}{\pi^2 c(\Delta\nu_{S,O(\Omega)})}\left(1 - \frac{I_3}{I_1}\right). \tag{11}$$

In den zweiatomigen sowie in den mehratomigen, geradlinigen Molekülen ist $I_3 = 0$[1]). Die Formel (8) geht dadurch (abgesehen von dem letzten Gliede, das wegen der „halben" Quantenzahlen der neuen Quantenmechanik hineinkommt) in den gewöhnlich verwendeten Ausdruck für die Bjerrumsche Doppelbande über.

5. Wir werden jetzt versuchen, die Trägheitsmomente des NH_3-Moleküls aus der beobachteten Intensitätsverteilung in der Ramanbande zu berechnen.

Es geht aus der Tabelle 1 hervor, daß im Anfangszustande die Quantenzustände $J = 3$ und 4 etwa gleich wahrscheinlich sind. Im $R(J)$-Zweig sind nämlich die Linien J: $3 \to 4$ und $4 \to 5$ beide auf die Intensitäten 4 geschätzt, während im $P(J)$-Zweig die $(3 \to 2)$-Linie etwas schwächer als

[1]) Wir möchten schon hier darauf hinweisen, daß dies im letzten Falle nur angenähert richtig ist. Bei den mehratomigen Molekeln werden die Transversalschwingungen, die wegen der „Nullpunktschwingung" selbst im Grundzustand vorhanden sind, einen Drehimpuls um die Längsachse des — nur in der Gleichgewichtslage geradlinigen — Moleküls hervorrufen, der in gewissen Fällen nicht zu vernachlässigen ist.

die $(4 \to 3)$-Linie erscheint. Auf Spektren mit breitem Spalt aufgenommen, sind folgende Abstände direkt gemessen:

$$\Delta \nu_{R(J)} \sim 90 \quad \text{und} \quad \Delta \nu_{P(J)} \sim 75\ \text{cm}^{-1}.$$

Daraus berechnet man mittels der Formel (8):

R(J)-Zweig:

$$I_1 \cdot 10^{40} = 1{,}46\left(1 + \frac{I_3}{I_1}\right) + 0{,}62 = 2{,}86,$$

$$\frac{I_3}{I_1} = 0{,}56.$$

P(J)-Zweig:

$$I_1 \cdot 10^{40} = 2{,}05\left(1 + \frac{I_3}{I_1}\right) - 0{,}98 = 2{,}86,$$

$$\frac{I_3}{I_1} = 0{,}87.$$

Das gibt im Mittel 0,7, während aus der Feinstruktur 0,5 für das Verhältnis zwischen den beiden Trägheitsmomenten berechnet wurde. Da eine genaue Bestimmung der Intensitätsmaxima aus mehreren Gründen nicht möglich ist, kann die Übereinstimmung nicht besser erwartet werden.

Nach der von Stinchcomb und Barker[1]) mitgeteilten Absorptionskurve der 3 μ-Bande lassen sich die folgenden Abstände schätzen:

$$\Delta \nu_{R(J)} = 100 \quad \text{und} \quad \Delta \nu_{P(J)} = 80^{-1}.$$

Rechnet man mit dem aus der Feinstruktur dieser Bande abgeleiteten Trägheitsmoment: $I_1 = 2{,}77 \cdot 10^{-40}$, so bekommt man aus (8):

$$\frac{I_3}{I_1} = 0{,}9.$$

In beiden Fällen finden wir also $I_3 < I_1$ und sehen darin eine Bestätigung der im Abschnitt 3 gegebenen Deutung der Ω-Feinstruktur.

Dies Ergebnis steht aber in Widerspruch mit den Deutungen sowohl von Barker[2]) als von Badger und Mecke[3]), die für das Trägheitsmoment I_3 die folgenden Werte finden:

$$I_3 = 5{,}5 \cdot 10^{-40} \quad \text{bzw.} \quad 3{,}4 \cdot 10^{-40}\ \text{gcm}^2,$$

in beiden Fällen also $I_3 > I_1$.

Von diesen Werten ist der erste, $5{,}5 \cdot 10^{-40}$, sicher zu groß, weil er für den positiven und den negativen Zweig die folgenden $\Delta \nu$ verlangen würde: 126 bzw. 106 cm^{-1}, Abstände, die außerhalb des Meßfehlers größer als die beobachteten sind.

---

[1]) G. A. Stinchcomb u. E. F. Barker, l. c.
[2]) E. F. Barker, Phys. Rev. **33**, 684, 1929.
[3]) R. M. Badger u. R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 333, 1929.

Der Wert $I_3 = 3{,}4 \cdot 10^{-40}$ von Badger und Mecke läßt sich dagegen wohl mit der Intensitätsverteilung der 3 μ-Bande vereinbaren, indem man in diesem Falle die Maxima der beiden J-Zweige in den Abständen 106 bzw. 86 cm^{-1} erwarten sollte. Betrachtet man aber die 2 μ-Bande des Ammoniaks, in der die Ω-Struktur stärker vertreten ist, so zeigt sich, daß die beobachtete Intensitätsverteilung nicht durch diesen Wert des Trägheitsmomentes I_3 zu erklären ist. Es läßt sich nämlich aus der Formel (10) berechnen, daß $I_3 = 3{,}4 \cdot 10^{-40}$ ziemlich kleine Aufspaltungen:

$$\Delta \nu_{R(\Omega)} = 10\ cm^{-1} \quad \text{und} \quad \Delta \nu_{P(\Omega)} = 13\ cm^{-1}$$

verlangt. Dies bedeutet, daß die Maxima der Ω-Zweige sich den Maxima der J-Zweige so nahe anschließen werden, daß die Triplettstruktur der ganzen Bande nicht verwischt werden kann. Man müßte folglich für die 2 μ-Bande einen Aufbau erwarten, der dem der 3 μ-Bande ähnlich sein würde, nur mit etwa um 25 cm^{-1} verbreiterten Q-, R- und $P(J)$-Zweigen. Das ist aber nicht der Fall.

Fig. 4 ist eine Wiedergabe der von Colby und Barker[1]) mitgeteilten Absorptionskurve der 2 μ-Bande. Wenn man die Feinstruktur ausgleicht,

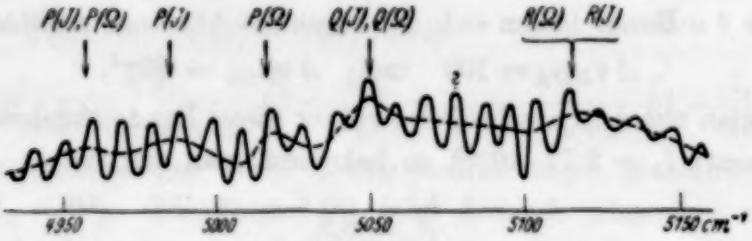


Fig. 4.

wie es durch die punktierte Linie angedeutet ist, bekommt man deutlich drei zu den negativen Zweigen gehörige Maxima, wogegen die positiven nur ein Maximum mit Sicherheit erkennen lassen. Die drei negativen Maxima lassen sich als $Q(J)$, $P(\Omega)$-, $P(J)$, $Q(\Omega)$- und $P(J)$, $P(\Omega)$-Zweige deuten. Aus der Figur schätzt man:

$$\Delta \nu_{P(J)} = 66\ cm^{-1}$$
$$\Delta \nu_{P(\Omega)} = 33\ cm^{-1}.$$

Mittels der Formeln (8) und (10) berechnet man aus diesen Werten:

$$\frac{I_3}{I_1} = 0{,}5; \quad I_1 = 3{,}2 \cdot 10^{-40} \quad \text{und} \quad I_3 = 1{,}6 \cdot 10^{-40}\ gcm^2.$$

Das positive Maximum — $\Delta \nu = 67\ cm^{-1}$ (Fig. 4) — läßt sich als eine Verschmelzung der Maxima der $R(J)$- und $R(\Omega)$-Zweige deuten. Diese

[1]) W. F. Colby u. E. F. Barker, Phys. Rev. **29**, 923, 1927.

sollten nämlich in den Abständen (berechnet aus den $\Delta\nu$ der negativen Zweige):

$$\Delta\nu_{R(2)} = 50\,\text{cm}^{-1} \quad \text{und} \quad \Delta\nu_{R(1)} = 83\,\text{cm}^{-1}$$

erscheinen.

Tabelle 2 enthält eine Zusammenstellung der bemerkenswert übereinstimmenden Moleküldaten, die man aus der Feinstruktur der Ramanbande des Ammoniakwassers und aus den ultraroten Absorptionsbanden des gasförmigen Ammoniaks auf Grund der oben dargelegten Deutung berechnet. Zum Vergleich sind die entsprechenden nach den Analysen von Badger und Mecke und von Barker berechneten Daten angeführt (s. Fig. 5).

Tabelle 2.

	NH_3 in wässeriger Lösung	NH_3 gasförmig		
	Ramaneffekt	Ultrarote Absorption		
	Langseth	Langseth	Badger-Mecke	Barker
h	$0{,}73 \cdot 10^{-8}$ cm	$0{,}71 \cdot 10^{-8}$ cm	$0{,}52 \cdot 10^{-8}$ cm	0
r	$0{,}90 \cdot 10^{-8}$ „	$0{,}89 \cdot 10^{-8}$ „	$0{,}98 \cdot 10^{-8}$ „	$1{,}06 \cdot 10^{-8}$ cm
a	$0{,}93 \cdot 10^{-8}$ „	$0{,}92 \cdot 10^{-8}$ „	$1.43 \cdot 10^{-8}$ „	$1{,}83 \cdot 10^{-8}$ „
α	37^0	37^0	58^0	—
β	62^0	62^0	94^0	120^0
I_1	$2{,}86 \cdot 10^{-40}$ gcm²	$2{,}77 \cdot 10^{-40}$ gcm²	$2{,}77 \cdot 10^{-40}$ gcm²	$2{,}77 \cdot 10^{-40}$ gcm²
I_3	$1{,}4 \cdot 10^{-40}$ „	$1{,}39 \cdot 10^{-40}$ „	$3{,}40 \cdot 10^{-40}$ „	$5{,}53 \cdot 10^{-40}$ „

Aus der Tabelle 2 geht daraus hervor, daß die Annahme von $I_3 < I_1$ eine noch spitzer winklige Pyramide fordert als die von Badger und Mecke berechnete. Das aus der Barkerschen Analyse sich ergebende ebene Modell dürfte schon wegen des großen Dipolmomentes der NH_3-Molekel ausgeschlossen sein.

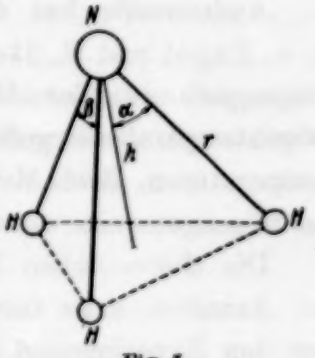


Fig. 5.

Von den beiden anderen Modellen hat das hier vorgeschlagene den Vorzug, daß es eine einheitliche Deutung der ultraroten Banden ermöglicht, während Badger und Mecke eine wenig überzeugende Annahme betreffs der Auswahlprinzipien der Rotationsquantensprünge machen müssen, um z. B. den in der 2 μ-Bande beobachteten kleinen Feinstrukturabstand erklären zu können.

Herrn Professor Dr. E. Biilmann möchte ich für seine bereitwillige Überlassung von Mitteln des Instituts herzlich danken.

Kopenhagen, Universitetets kemiske Laboratorium.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Prüfung der Comptonschen Bogentheorie durch Messung der Bogengastemperatur als Funktion des Druckes.

Von **L. S. Ornstein, H. Brinkman** und **A. Beunes** in Utrecht.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Mai 1932.)

Durch Intensitätsmessungen im Bandenspektrum von CN wird die Temperatur in einem Kohlebogen als Funktion des Druckes bestimmt. Die Comptonsche Bogentheorie kann die beobachteten Stromdichten erklären, wenn man dem Einfluß von leicht ionisierbaren Gasen Rechnung trägt, die als Verunreinigungen aus den Elektroden kommen.

In zwei ganz verschiedenen Weisen ist die Temperatur im Lichtbogen bestimmt worden; beide Methoden haben ergeben, daß die Temperatur im Bogengas viel höher ist als diejenige der Elektroden.

Einerseits ist die Temperaturmessung möglich aus den Bandenspektren, sowohl aus den relativen Intensitäten der Rotationslinien einer Bande[1]) als auch aus den relativen Intensitäten der Banden in einem Bandensystem (Schwingungsübergänge)[2]). Auch aus den Atomspektren kann in vielen Fällen auf eine Temperatur im Bogen geschlossen werden. Eine Zusammenfassung mit Literaturangaben findet sich bei L. S. Ornstein, Phys. ZS. **32**, 517, 1931.

Andererseits hat die Temperaturmessung nach der Methode von A. v. Engel und M. Steenbeck[3]), welche in einer Dichtebestimmung des Bogengases aus der Absorption von weichen Röntgenstrahlen besteht, Bogentemperaturen geliefert, die kleiner zu sein scheinen als die Bandentemperaturen. Beide Methoden haben aber gezeigt, daß die hohe Temperatur des Bogengases eine wesentliche Rolle spielt für den Entladungsmechanismus.

Die theoretischen Betrachtungen von K. T. Compton[4]) gehen von der Annahme einer thermischen Ionisation des Bogengases aus, und die aus den Experimenten gefundenen Temperaturen im Lichtbogen machen es jetzt möglich, diese Theorie etwas genauer zu prüfen. Die größte Schwierigkeit, die dabei auftritt, ist die Bestimmung der unbekannten Elektronen-

[1]) L. S. Ornstein u. W. R. v. Wijk, Proc. Amsterdam **33**, 44, 1930; L. S. Ornstein u. H. Brinkman, ebenda **34**, 498, 1931.

[2]) L. S. Ornstein u. H. Brinkman, ebenda **34**, 33, 1931; L. S. Ornstein, H. Brinkman u. D. Vermeulen, ebenda S. 764.

[3]) A. von Engel u. M. Steenbeck, Naturwissenschaften **19**, 212, 1931.

[4]) K. T. Compton, Phys. Rev. **21**, 266, 1923.

und Ionenkonzentration. Diese sind zwar bestimmt durch Temperatur und Gasdruck, aber diese Abhängigkeit ist nur dann in einfacher Weise zu fassen, wenn man es mit einem Gas mit bestimmtem Ionisierungspotential (I. P.), und nicht mit einem Gemisch von Gasen mit sehr verschiedenen I. P. zu tun hat, wie es in fast allen Lichtbogen der Fall ist.

Die Theorie von Compton besteht in einer Anwendung der Ionisationsformel von Saha auf das Gas zwischen den Elektroden des Bogens. Im Falle thermischen Ionisationsgleichgewichtes ist die Raumladung Null und der Potentialgradient konstant. Die Stromdichte I im Lichtbogen kann man zerlegen in die Dichte j_- des Elektronenstromes und j_+ des Ionenstromes. Dann gilt:

$$j_- = n_- \cdot e \cdot \bar{v}_- \quad \text{und} \quad j_+ = n_+ \cdot e \cdot \bar{v}_+ ,$$

worin n_- die Elektronenanzahl pro cm³,
n_+ die Ionenanzahl pro cm³,
e ihre Ladung,
$\bar{v}$ ihre mittlere Fortschreitungsgeschwindigkeit ist.

Ist weiter E die Feldstärke und μ die Beweglichkeit der Teilchen, dann ist

$$\bar{v} = \mu \cdot E.$$

Das Verhältnis $\frac{j_-}{j_+}$ wird bestimmt durch das Verhältnis der Beweglichkeiten der Elektronen und der Ionen.

μ hängt zusammen mit dem Diffusionskoeffizienten D von zwei ineinander diffundierenden Gasen und mit der Temperatur T, und zwar ist

$$\mu = \frac{e}{k\,T} \cdot D$$

(k = die Boltzmannkonstante). Nun ist D für die Elektronen im Bogengas sehr viel größer als für die Ionen, so daß die totale Stromdichte I praktisch gleich der Elektronenstromdichte j_- ist.

$$I = n_- \cdot e \cdot \mu E,$$

$n_- = \frac{P}{k\,T}$, worin P der Elektronendruck ist.

$$\mu = \frac{0{,}921 \cdot e \,.\, \lambda_0}{m \cdot C} = \frac{0{,}921 \cdot e \cdot \lambda_0}{\sqrt{3\,k\,T \cdot m}}$$

nach Compton und Langmuir[1]). Deshalb:

$$I = \frac{0{,}921 \cdot e^2}{k \cdot \sqrt{3\,k\,m}} \cdot \frac{P\,\lambda_0 E}{T^{3/2}} \text{ CGS-Einheiten.} \qquad (1)$$

[1]) K. T. Compton u. I. Langmuir, Rev. of Mod. Phys. 2, 218, 1930 [Formel (107)].

Hierin ist m die Elektronenmasse, λ_0 die mittlere freie Weglänge des Elektrons.

Wenn man P in Atmosphären, λ_0 in cm, E in Volt/cm und T in absoluten Einheiten angibt, findet man

$$I = 2{,}82 \cdot 10^{12} \cdot \frac{P \cdot \lambda_0 \cdot E}{T^{3/2}} \text{ Amp./cm}^2. \qquad (2)$$

Es ist jetzt die Frage, ob die thermische Ionisation des Gases genügt, um die in bestimmten Fällen beobachteten Stromdichten zu erklären. Die Ionisationsformel von Saha[1]):

$$\log \frac{x^2}{1-x^2} \cdot p = -\frac{5039 \cdot V}{T} + \frac{5}{2} \cdot \log T - 6{,}50, \qquad (3)$$

gestattet, den Ionisationsgrad x des Gases aus dem Gasdruck p (in Atmosphären), der absoluten Temperatur T und der Ionisierungsspannung V (in Volt) zu berechnen.

Der Elektronendruck P ist dann

$$P = \frac{x}{1+x} \cdot p \text{ Atm.}$$

Hat man es aber mit einem Gemisch von Gasen mit verschiedenen I. P. V_i zu tun, dann muß bei der Betrachtung der Lage des Ionisationsgleichgewichtes einer der Bestandteile mit dem totalen Elektronendruck P gerechnet werden. Die Sahaformel wird dann

$$\log \frac{x_i}{1-x_i} \cdot P = -\frac{5039 \cdot V_i}{T} + \frac{5}{2} \cdot \log T - 6{,}50; \qquad (4)$$

x_i ist der Ionisationsgrad des Gases mit dem I. P. V_i. Sind a_i die relativen Konzentrationen der Gase im Gasgemisch, und ist der Druck des Gemisches p, dann ist

$$\bar{x} = \frac{\sum_i a_i x_i}{\sum_i a_i}$$

der mittlere Ionisationsgrad und

$$P = \frac{\bar{x}}{1+\bar{x}} \cdot p$$

der totale Elektronendruck. Die Berechnung des Elektronendruckes P bei der Temperatur T und dem Gasdruck p ist also nur dann möglich, wenn man die Zusammensetzung des Gemisches kennt. Und diese ist im Falle eines Lichtbogens auch nicht annähernd bekannt, so daß die Berechnung von P nicht gut möglich ist.

[1]) Vgl. A. Pannekoek, Die Ionisation in den Atmosphären der Himmelskörper. Handb. d. Astrophys., Bd. III [1], S. 256, 1930.

Betrachtet man den speziellen Fall, daß die Größen a_i wohl bekannt sind, dann findet man für P eine bestimmte Funktion von T und p. Man könnte nun meinen, daß diese Abhängigkeit wieder in eine Sahaformel von der Form (3) gebracht werden kann, indem man jetzt ein für das Gasgemisch charakteristisches „effektives I. P." V_e einführt, so daß

$$\log \frac{\bar{x}^2}{1-\bar{x}^2} p = -\frac{5039 \cdot V_e}{T} + \frac{5}{2} \cdot \log T - 6{,}50. \qquad (5)$$

Ein solches V_e ist aber wieder eine Funktion von p und T. Hierauf kommen wir noch näher zurück.

Die Beantwortung der Frage, ob die thermische Ionisation des Gases genügt, um die experimentell gefundenen Stromdichten zu erklären, macht also wegen der unbekannten Zusammensetzung des Bogengases Schwierigkeiten. Im Falle des gewöhnlichen Kohlebogens in Luft von 1 Atm. beobachtet man bei einer Feldstärke von 60 Volt/cm mitten zwischen den Elektroden Stromdichten von etwa 50 Amp./cm^2. Die Gastemperatur, bestimmt aus den CN-Banden, ist 6700° abs. Nehmen wir für die freie Weglänge der Elektronen[1]) $\lambda_0 = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$ cm (λ_0 in N_2-Gas von 1 Atm. bei 6700° abs.), dann muß $P = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$ Atm. sein, um die beobachtete Stromdichte I zu erhalten. Mit der Formel (5) berechnet man ein effektives I. P. von 14,3 Volt.

Die Feldstärken im Kohlebogen kann man am einfachsten den Charakteristiken entnehmen. Variiert man die Bogenlänge um Δl, während man den Durchschnitt der Entladung und die Stromstärke (also die Stromdichte) konstant hält, dann ist die Spannungsänderung Δe am Bogen verursacht durch die Verlängerung der Entladungssäule um ein Stück Δl mitten zwischen den Elektroden, so daß $\Delta e = E \cdot \Delta l$ ist, worin E die Feldstärke bedeutet. Denn der Durchschnitt der Entladungszonen (violetter Kern) und die Stromdichte ändern sich nicht; die Größen, von denen die Stromdichte noch abhängt: P; λ_0 und T bleiben auch die gleichen, denn die Temperatur T ist unabhängig von der Bogenlänge[2]). E ist also unabhängig von l, die Bogenspannung ist eine lineare Funktion von der Bogenlänge. Diese Größen E sind Mittelwerte über den Bogenquerschnitt mit der größten Leitfähigkeit.

Die Feldstärke ist nach der Ayrtonschen Formel $\left(e = a + bl + \frac{c + dl}{i}\right)$ abhängig von der Stromstärke

$$E = b + \frac{d}{i}.$$

[1]) Vgl. den Nachtrag am Ende dieser Arbeit.

[2]) L. S. Ornstein u. H. Brinkman, Proc. Amsterdam **34**, 498, 1931.

Im gewöhnlichen Kohlebogen ist die Temperatur T innerhalb der Meßfehler unabhängig von der Stromstärke (1 bis 12 Amp.) und von der Bogenlänge (2 bis 20 mm)[1]). In diesem Gebiet muß dann, wegen $E = b + \frac{d}{i}$, auch die Stromdichte in dieser Weise von i abhängen.

Zur näheren Untersuchung der Verhältnisse im Kohlebogen wurde die Temperatur als Funktion des Gasdruckes bestimmt. Die Elektroden waren homogene Kohlestäbe (Conradty Noris), die Kathode war 12 mm, die Anode nur 5 mm dick. Es hat sich herausgestellt, daß in diesem Falle immer dieselbe Form der Entladung auftrat. Der Bogen brannte in einem kleinen Glasgefäß (Durchmesser etwa 15 cm), in dem der Gasdruck mittels einer Wasserstrahlpumpe bis 5 mm Hg erniedrigt werden konnte.

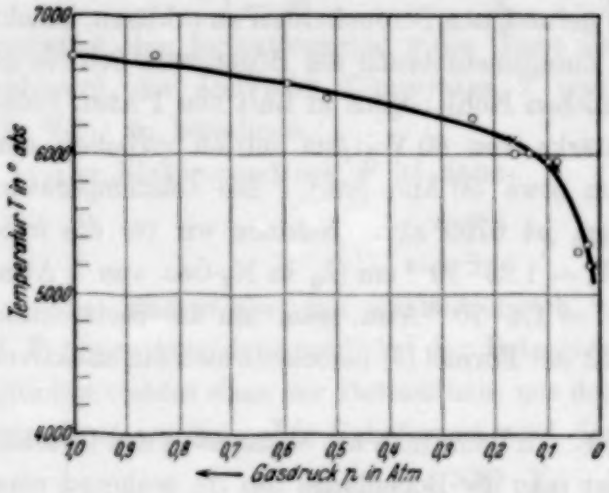


Fig. 1

Die Bogenlänge (5 bis 6 mm) war immer die gleiche, wie auch die Stromstärke (2,0 Amp.). Die visuelle Beobachtung eines Bildes des Bogens ergab, daß der Bogenquerschnitt und damit die Stromdichte im Bogen (20 Amp./cm^2) konstant blieb, während der Druck von 1 bis 0,01 Atm. abnimmt. Besonders bei niedrigen Drucken war die Bestimmung der Stromdichte ungenau, weil die scharfe Abgrenzung des violetten Kernes des Kohlebogens (dieser Kern wird doch hauptsächlich den elektrischen Strom tragen, weil die Elektronen- und Ionenkonzentration dort viel größer ist als in den äußeren Schichten von niedriger Temperatur) allmählich unschärfer wird. Gleichzeitig wird die Farbe mehr grün, was von der Emission der grünen C_2-Banden herrührt, die bei niedrigen Drucken in bezug auf die Emission der violetten CN-Banden zunimmt.

Die Temperatur in der Mitte des Bogens wurde bestimmt aus den Rotationslinien der CN-Bande $0 \to 0$ (λ 3884 Å) und in einigen Fällen aus den Schwingungsübergängen in der Bandengruppe $\Delta v = 0$ (λ 3884 Å). Die letzten Temperaturen sind mit Kreuzchen in Fig. 1 angegeben und stimmen

[1]) Vgl. L. S. Ornstein u. H. Brinkman, Proc. Amsterdam **34**, 498, 1931.

sehr gut mit den Rotationstemperaturen überein. Bei der Bestimmung der Temperaturen aus den Schwingungsübergängen wurde Gebrauch gemacht von den experimentell bestimmten (relativen) Werten der Übergangswahrscheinlichkeiten[1]).

Die Kurve, die den Verlauf der Temperatur mit dem Druck darstellt, gibt nun die Möglichkeit, die Theorie von Compton zu prüfen.

Die Stromdichte I, die sich ungefähr konstant erwies, kann mit Formel (2) berechnet werden; T und E sind experimentell bestimmt, für λ_0 nehmen wir die freie Weglänge der Elektronen in Stickstoff vom Druck p und der Temperatur T. Nur der Elektronendruck P ist eine Größe, für deren Berechnung noch die Zusammensetzung des Bogengases bekannt sein muß. Die Annahme, daß das effektive I. P. V_e unabhängig von p und T ist, z. B. 14,3 Volt, führt zu keiner richtigen Beschreibung des Experimentes.

Um nun einen Einblick in die Abhängigkeit des I. P. V_e von p und T zu erhalten, überlegen wir folgendes. Brennt ein Lichtbogen in Luft, dann hat man es mit einem Gasgemisch zu tun, in dem überwiegend Gase anwesend sind, die ebenso schwer ionisierbar sind wie N_2 und N, und nur sehr wenig Gase mit niedrigem I. P. Im Gase eines offenen Kohlebogens hat man es neben N_2, N, O_2, O, CN, C_2 und C zu tun mit Na, Al, Ca, Mg, Fe, Si und B, Atomen, welche als Folge von Verunreinigungen der Elektroden im Bogengas auftreten. Man kann sie nach ihren I. P. (in Volt) in zwei Gruppen ordnen:

Na	5,12	N_2	16
Al	5,97	N	14,5
Ca	6,09	O_2	12,5
Mg	7,62	O	13,56
Fe	7,83	CN	14
Si	8,12	C_2	12
B	8,33	C	11,2

Von den Gasen in der rechten Kolonne sind N_2 und N am stärksten vertreten (N_2 ist zu etwa 40% dissoziiert bei 6700° abs. und 1 Atm.). Sauerstoff wird, wenn er überhaupt vorhanden ist, fast völlig dissoziiert sein. Viel Sauerstoff wird übrigens am Rande des Bogens bei der Verbrennung verbraucht. CN-Moleküle scheinen in ziemlich großer Zahl anwesend zu sein, viel weniger aber C_2-Moleküle und C-Atome. Man kann also sagen, daß man es hinsichtlich des I. P. hauptsächlich mit einer Stickstoffatmosphäre zu tun hat. Über die Konzentration der Verunreinigungen Ca, Fe usw. ist nichts bekannt, aber sie wird in bezug auf die des Stickstoffs

[1]) L. S. Ornstein u. H. Brinkman, Proc. Amsterdam **34**, 33, 1931.

außerordentlich klein sein. Jedoch ist diese kleine Verunreinigung der Stickstoffatmosphäre mit leicht ionisierbaren Gasen von großer Wichtigkeit für die Anzahl von Elektronen und Ionen, die durch thermische Ionisation entsteht.

Das werden wir an einem Beispiel untersuchen. Wir betrachten ein Gemisch von zwei Gasen, von denen das eine Gas 15 Volt als I. P. haben möge und das andere 7 Volt. In dieser Weise kann man das Gasgemisch im Kohlebogen hinsichtlich der Ionisierungsspannungen schematisieren. Nehmen wir ein Mengenverhältnis von $10^4 : 1$, dann ist P als Funktion von p und T zu berechnen. Diese Abhängigkeit ist in Fig. 2 dargestellt im Temperaturgebiet 4000 bis 7000° abs., und für Drucke von 1 bis 0,01 Atm.

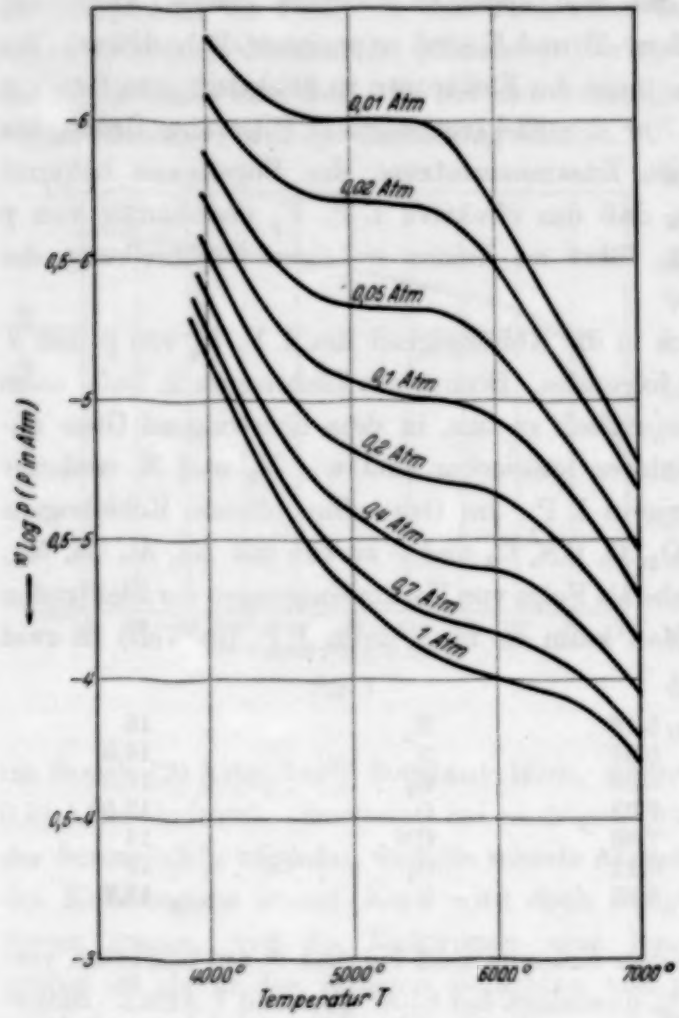


Fig. 2.

Die flachen Kurvenstücke bedeuten, daß dort das leicht ionisierbare Gas schon völlig ionisiert ist und den Elektronendruck P bestimmt, während die große Menge des schwer ionisierbaren Gases nur wenig dazu beiträgt. Ähnliche Kurven erhält man, wenn man ein Mengenverhältnis $10^3 : 1$ oder $10^5 : 1$ annimmt. Nur verschieben die Kurven sich nach höheren oder niedrigeren P-Werten. Der Zusammenhang von P, T und p kann beschrieben werden durch ein effektives I. P. V_e, das in der in Fig. 3 dargestellten Weise von p und T abhängt.

Die beobachtete Temperatur im Bogen von 1 Atm. ist 6700° abs. Bei dieser Temperatur und diesem Druck liefert das betrachtete Gasgemisch

den Elektronendruck $1{,}38 \cdot 10^{-4}$ Atm. Das effektive I. P. ist dann 14,31 Volt. Nach Einsetzen des den Charakteristiken entnommenen Wertes von 85 Volt/cm für die Feldstärke, berechnet sich die Stromdichte aus Formel (2) zu $I = 75{,}4$ Amp./cm², liegt also in der richtigen Größenordnung. Die Abhängigkeit der Feldstärke E von dem Gasdruck p ist in Fig. 4 dargestellt.

Fig. 3.

Berechnet man den Verlauf der Stromdichte I mit p unter Einsetzen der experimentellen T- und E-Werte und eines konstanten I. P. $V_e = 14{,}31$ Volt, dann findet man eine starke Abnahme der Stromdichte bei niedrigen Drucken. Bei 0,01 Atm. findet man $I = 8{,}1$ Amp./cm², also eine Abnahme auf $^1/_{10}$ des Wertes bei 1 Atm., während beobachtet wurde, daß I ungefähr konstant blieb.

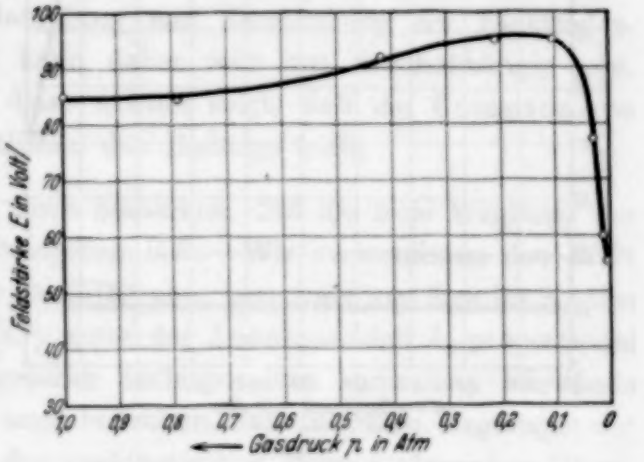


Fig. 4.

Ganz anders wird diese Funktion verlaufen, wenn man dem Einfluß der leicht ionisierbaren Gase Rechnung trägt. Wir werden das oben diskutierte Gasgemisch anwenden, um zu sehen, wie in diesem Falle der Elektronendruck im Bogen variiert, wenn der Gasdruck p erniedrigt wird. Man findet bei den beobachteten Wertepaaren T, p mit Hilfe von Fig. 2 P-Werte, deren Verlauf mit p in Fig. 5 dargestellt ist.

Aus jeder p-, T-, P-Kombination kann das effektive I. P. berechnet oder Fig. 3 entnommen werden. Dies V_e ist in Fig. 5 auch gegen p aufgetragen.

Berechnet man jetzt den Verlauf der Stromdichte I mit p, dann erhält man die in Fig. 6 dargestellte Kurve. I bleibt bis zu 0,1 Atm. herab konstant und nimmt dann etwas ab.

In derselben Figur sind die gemessenen Breiten des Bogenkernes abgetragen, in dem die CN-Banden emittiert werden. Diese Messung geschah in folgender Weise: Der Bogen wurde auf den Spalt eines Spektrographen scharf abgebildet, und zwar so, daß der Spalt senkrecht zur Achse der Entladung stand. Die Höhe der Spektrallinien ist dann dem Durchmesser der zylindrischen Zonen proportional, in denen diese Linien emittiert werden. Aus der Höhe der Linien der CN-Banden ergibt sich so der Durchmesser der Zone, in der die experimentell bestimmte Temperatur herrscht. Die Kurve von Fig. 6 zeigt, daß dieser Durchschnitt mit abnehmendem Druck fast konstant bleibt; bei niedrigem Druck scheint er etwas zuzunehmen. Besonders bei niedrigen Drucken wird aber die Breite der CN-Bandenemission nicht mehr den Durchschnitt angeben, in dem die Elektronen- und Ionenkonzentration am größten ist. Die $P(T, p)$-Kurven von Fig. 2 zeigen nämlich, daß bei den niedrigen Drucken der Elektronendruck nur wenig abnimmt, wenn die Temperatur von 5500 auf 4500° abs. sinkt. Bei diesen Drucken werden die äußeren Schichten des Bogens, in denen die CN-Banden nur sehr schwach emittiert werden, noch

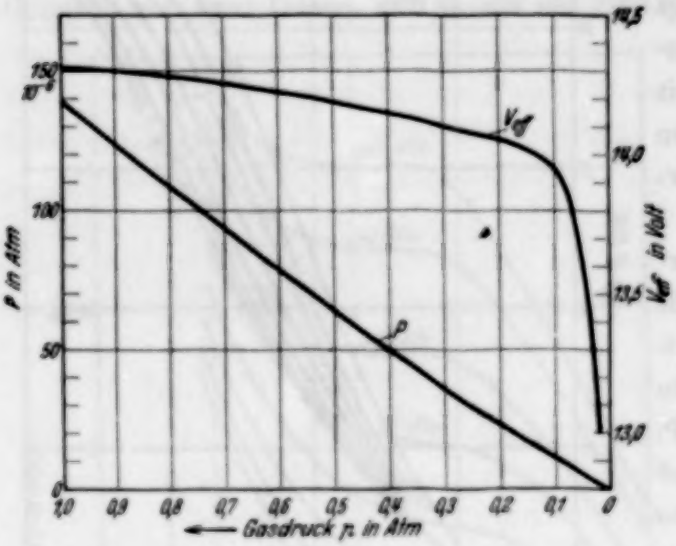


Fig. 5.

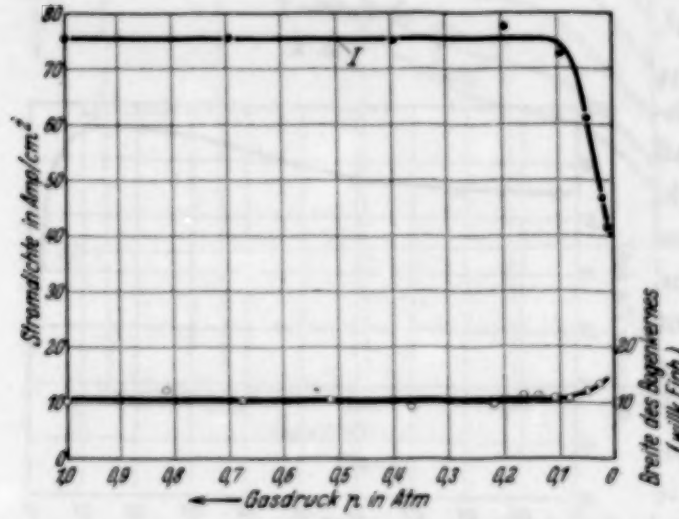


Fig. 6.

beträchtlich zur Stromleitung beitragen. Hier wird also die Stromdichte in der Mitte des Bogens ein wenig abnehmen.

Einen derartigen Verlauf von I mit p zeigt auch die berechnete Kurve von Fig. 6. Eine genaue Übereinstimmung mit dem Experiment darf aber nicht erwartet werden. Die benutzte Schematisierung des Bogengases durch ein Gemisch $1 : 10^4$ von zwei Gasen mit I. P. 7 und 15 Volt ist ja willkürlich. Eine andere Zusammensetzung beeinflußt aber nur die Absolutwerte des Elektronendrucks und der Stromdichte. Der relative Verlauf von I mit p nach Fig. 6 bleibt nahezu bestehen. Das Wesentliche in den Annahmen über das Bogengas ist eben die Anwesenheit von kleinen Mengen leicht ionisierbarer Gase.

Das gilt nicht nur für den Kohlebogen mit homogenen Elektroden. In Dochtkohlebogen wie auch in den üblichen Metallbogen spielt das leicht ionisierbare Gas eine ähnliche Rolle; es ist eine mehr oder weniger große Verunreinigung der Stickstoffatmosphäre.

Das Bild der Bogenentladung, das wir oben gegeben haben, gibt zwar die Erscheinungen qualitativ sehr gut wieder, wird aber zwecks Vereinfachung der Rechnung einigen wesentlichen Punkten nicht völlig gerecht. So ist nicht nur die Annahme von zwei Komponenten eine vorläufige Schematisierung des Bogengases, sondern auch die postulierte Konstanz der Zusammensetzung bis zu den niedrigsten Drucken herab wird wahrscheinlich nicht zutreffen. Die leicht ionisierbaren Bestandteile des Bogengases entstehen durch Verdampfung und Zerstäubung der Elektroden. Ihre relative Konzentration kann daher sehr gut druckabhängig sein.

Wir glauben aber, daß diese Arbteit zeigt, daß die Comptonsche Betrachtungsweise im wesentlichen das Richtige trifft.

Nachtrag. Wir möchten noch bemerken, daß die freie Weglänge der Elektronen sich nicht genau angeben läßt. Wir verwendeten den Wert von λ_0 im N_2-Gas von 1 Atm. bei 6700° abs., berechnet aus dem im N_2-Gas von 1 mm Druck bei 298° abs.[1]) unter der Annahme, daß λ_0 proportional T/p ist. Gegen diese weitgehende Extrapolation kann man Einwände erheben. Indessen muß man auch bedenken, daß die freien Weglängen der Elektronen beträchtlich von den gaskinetischen Werten abweichen (Ramsaureffekt), und zwar in N_2 für die hier in Betracht kommenden kleinen Elektronengeschwindigkeiten (etwa 1 Volt) kleiner sein können als diese[2]).

[1]) K. T. Compton u. I. Langmuir, l. c. S. 208.
[2]) Ebenda S. 226.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Elektronenbeugung und lichtelektrische Wirkung an Alkalimetalloberflächen.

Erster Teil.
Arbeitsmethode.

Von **W. Kluge** und **E. Rupp** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1932.)

Es werden die Oberflächen von reinen Alkalimetallen mittels Elektronenreflexion unter festem Winkel auf ihre Struktur hin untersucht. Das Versuchsrohr ist so ausgebildet, daß auch eine Messung der lichtelektrischen Elektronenemission der Oberflächen vorgenommen werden kann. Die Versuche werden bei normaler und bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgeführt.

1. Aufgabestellung.

In einer früheren Arbeit[1]) berichteten wir über Elektronenreflexionsversuche an Kalium. Es hatte sich dabei ergeben, daß man an Kalium unter geeigneten Versuchsbedingungen Elektroneninterferenzen beobachten kann. Das Metall besitzt in reinem Zustande eine vielkristalline Oberfläche. Wir hatten schließlich Kalium mit Wasserstoff in verschiedener Weise behandelt und den spektralen photoelektrischen Effekt im sichtbaren Gebiet gemessen. Dabei konnten wir zeigen, daß man jeden lichtelektrisch wirksamen Oberflächenzustand durch parallel ausgeführte Elektronenreflexionsversuche einer direkten Untersuchung und Deutung näherbringen kann.

Die Kristallstruktur der Alkalimetalle ist durch röntgenographische Untersuchungen von F. Simon und E. Vohsen[2]) bestimmt worden. Sie fanden für alle Alkalimetalle bei 100^0 abs. ein kubisch-raumzentriertes Kristallgitter, welches beim Übergang zur Zimmertemperatur bei Natrium und Kalium erhalten bleibt. Für die anderen Alkalimetalle gilt das gleiche Verhalten, wie aus der vorliegenden Arbeit hervorgehen wird.

Es war naheliegend, unsere frühere Untersuchung an Kalium auch auf andere im sichtbaren Spektralgebiet lichtelektrisch wirksame Alkalimetalle auszudehnen. Nach Kenntnis des Verhaltens des reinen vielkristallinen Zustandes der Alkalimetalloberfläche wird man der Frage der

---

[1]) W. Kluge u. E. Rupp, Phys. ZS. **32**, 163, 1931.
[2]) F. Simon u. E. Vohsen, ZS. f. phys. Chem. **133**, 3, 165, 1928.

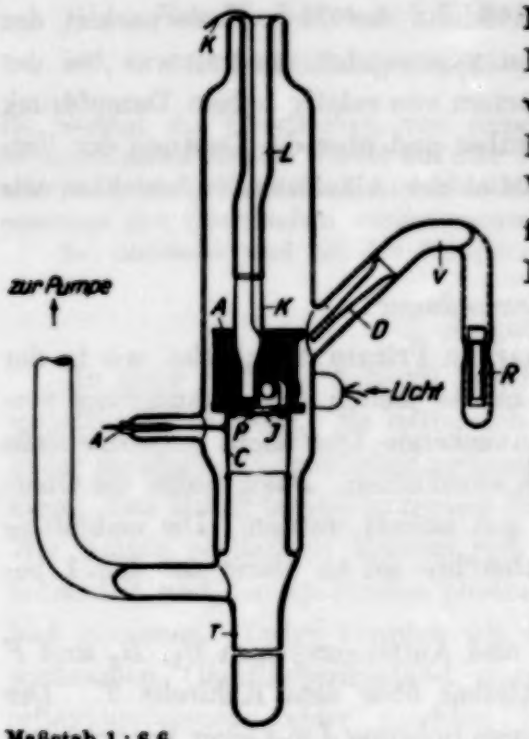
Untersuchung zusammengesetzter Oberflächenschichten, gegebenenfalls nach der quantitativen Seite hin, nähertreten können. Die Reinheit des Metalls sollte durch die Messung der lichtelektrischen Ausbeute dargetan und an Hand der bis jetzt bestehenden Erfahrungen geprüft werden. Schließlich sollten die Alkalimetalle auch bei der Temperatur der flüssigen Luft untersucht werden mit dem Ziele, zunächst ganz allgemein über die Elektronenreflexion bei tiefen Temperaturen etwas auszusagen und möglicherweise mit Röntgenstrahluntersuchungen bestehende Analogien aufzudecken. Besonderes Augenmerk sollte dem Studium der Reproduzierbarkeit der aufgefundenen Beugungserscheinungen zugewendet werden, was bei der Untersuchung polykristalliner Oberflächen von relativ hohem Dampfdruck von besonderer Wichtigkeit ist. Hierüber und über die Deutung der Versuche in bezug auf das innere Potential der Alkalimetalle berichten wir in einem II. bzw. III. Teil.

2. *Versuchsanordnung.*

Die verwendete Versuchsröhre war im Prinzip die gleiche wie in der oben zitierten früheren Arbeit. Es mußte jedoch eine Abänderung vorgenommen werden, um die zu untersuchende Oberfläche gegebenenfalls auf die Temperatur der flüssigen Luft abzukühlen. Dazu mußte die Oberfläche bzw. deren Träger thermisch gut isoliert werden. Die endgültige Gestalt und der Aufbau der Versuchsröhre sei an Hand der Fig. 1 beschrieben und näher erläutert.

Der Käfig A mit dem Blenden- und Auffängersystem B_1, B_2 und F ruht auf einem Kupferrohr C unmittelbar über dem Kühlrohr T. Der Boden des Käfigs besitzt eine kreisförmige Bohrung J mit einer Vorrichtung, das nach Fertigstellung der Versuchsröhre frei in den Käfig hineinragende Trägerrohr K aus Kupfer zu justieren. Dazu befinden sich am Boden des Trägerrohres zwei kurze Paßstifte P. Mit diesen Paßstiften kann das Trägerrohr provisorisch in einer kreisförmigen Metallplatte (in der Figur nicht mehr sichtbar) befestigt werden, welche genau in die Bohrung hineinpaßt. Durch Drehen dieser Platte kann die vordere plane Seite des Trägerrohres, auf welche später das Alkalimetall aufgedampft wird, in einer Lage festgehalten werden, daß Einfalls- und Reflexionswinkel einander gleich werden. In dieser Lage wird das Trägerrohr mit dem Glasgehäuse über ein Zuführungsrohr aus Glas, welches gleichzeitig als Schacht L für flüssige Luft dient, verschmolzen. Hierauf wird die Metallplatte gelöst und aus den Paßstiften herausgezogen, so daß das Trägerrohr nunmehr in der angestrebten Weise frei in den Meßkäfig hineinragt und dann bei Füllung des Träger-

rohres mit flüssiger Luft thermisch weitgehend gegen Wärmeableitung isoliert ist. Auch für die Ausführung von spektralen photoelektrischen Messungen ist damit ein relativ langer Kriechwiderstand zum Gehäuse, welches dann als photoelektrische Anode dient, gegeben. Das Blenden- und Auffängersystem ist wie üblich ausgebildet. Außer der einen Glühkathode G ist jetzt dicht dahinter noch eine zweite zur ersten gekreuzte angebracht, die als Reservekathode dient. Diese Einrichtung ist für lange Untersuchungsreihen, wo die Möglichkeit eines Durchbrennens der Kathode steigt, vorgesehen. Ihre Verwendung kam zunächst nicht in Frage. Schließlich ist seitlich zum Versuchsrohr die Destilliervorlage V für das Alkalimetall angebracht. Eine Glasdüse D richtet den Metall-



Maßstab 1 : 6,6.

Fig. 1 a.

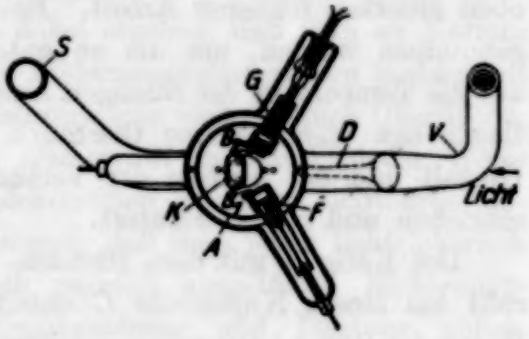


Fig. 1 b.

Versuchsrohr zur Messung der Elektronenreflexion und der lichtelektrischen Wirkung an der gleichen Oberfläche (Längs- und Querschnitt).

dampf auf die plane Vorderseite des Trägerrohres. Unmittelbar unter dem Meßkäfig ist ein Kühlrohr T angebracht, welches in flüssige Luft taucht. Das Ansatzrohr S führt über eine zweite Ausfriertasche zur Hochvakuumpumpe.

3. Bildung der Alkalimetallschichten und Meßmethode.

Für alle Versuche wurden Versuchsrohre aus Gundelachglas mit festem Reflexionswinkel von $\vartheta = 30$, 60 und 75^0 verwendet. Die Versuchsröhren wurden zunächst auf Hochvakuum gepumpt und dann einem längeren, sechs- bis achtstündigen Ausheizprozeß unterworfen. Hierzu wird ein elektrischer Ofen, in welchen das ganze Versuchsrohr einschließlich des

Kühlrohres T hereinragt, so einreguliert, daß im Innern des Ofens eine Temperatur von 400 bis 450° C herrscht. In einer zweiten Ausfriertasche unmittelbar hinter der Hochvakuumpumpe werden Quecksilberdämpfe zurückgehalten. Dieses Pump- und Ausheizverfahren wirkt sich hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der an den Oberflächen gemessenen Erscheinungen in entscheidender Weise aus (siehe Teil II). Während dieses Heizprozesses befindet sich eine Alkalimetallverbindung zusammen mit einem Reduktionsmetall in einer Reduzierbuchse R (Fig. 1). Es wurden in der Mehrzahl der Fälle die Chloride der Alkalimetalle mit Calcium als Reduktionsmetall verwendet. Die angegebenen Ausheiztemperaturen waren für diese Gemische noch zulässig. Die Metalle Natrium und Kalium wurden in der Mehrzahl in Ampullen, welche bereits vordestilliertes Metall enthielten[1]), verwendet. Dazu befanden sie sich während des Ausheizprozesses in einem seitlichen Ansatzrohr außerhalb des Ofens und wurden nach Erkalten des Rohres auf magnetischem Wege in die Destilliervorlage gebracht. Das Hilfsrohr wurde dann abgeschmolzen (in der Fig. 1 nicht ersichtlich). Nach Beendigung des Ausheizprozesses wurde das Alkalimetall aus der Ampulle herausgeschmolzen bzw. die Reduzierbuchse durch Wirbelströme so weit erhitzt, daß die Reduktion des Alkalisalzes eintreten konnte. Vor der endgültigen Aufdampfung des Metalles durch die Düse D auf das Trägerrohr K konnte das Alkalimetall durch mehrmalige Verdampfung und Sublimation in der Destilliervorlage einer weiteren Entgasung unterworfen werden. In einigen Fällen haben wir auch eine stufenweise Destillation des Alkalimetalls vorgenommen. Die Aufstrahlung des Metalles auf das Trägerrohr wurde so lange betrieben, bis das Trägermetall nicht mehr durchscheinen konnte. Für die Entstehung von Elektroneninterferenzen wären naturgemäß auch dünnere, z. B. durchscheinende Alkalimetallschichten ausreichend. Es mußte jedoch der Umkristallisation Rechnung getragen werden, die dann möglicherweise einzelne Stellen der Trägerfläche bloßlegen und zu anderen Interferenzen führen konnte. Wie schon oben hervorgehoben wurde, interessieren uns hier die Beugungserscheinungen am reinen kompakten Alkalimetall. Die weit verwickelteren Verhältnisse an zusammengesetzten Oberflächenschichten, worunter auch die dünnen, praktisch unsichtbaren Alkalimetallhäute auf Trägermetallen fallen, sollen hier nicht behandelt werden.

---

[1]) Eine zusammenfassende ausführliche Beschreibung über die Darstellung reiner Alkalimetalle gibt Simon-Suhrmann, Lichtelektrische Zellen. Berlin, Verlag Julius Springer, 1932.

Das Versuchsrohr konnte nun, wie schon oben erläutert, als Beugungsgerät oder als Photozelle geschaltet werden. Im ersten Falle lag eine Schaltung zugrunde, die bereits veröffentlicht wurde[1]). Zur Ausführung der Elektronenreflexionsmessungen an der Alkalimetallschicht werden das Trägerrohr und das Schutzgehäuse einschließlich Blendensystem B_1, B_2 geerdet. Die Glühkathode G erhält gegen das Gehäuse mittels eines Potentiometers stetig veränderliche negative Potentiale, so daß Elektronen verschiedener Geschwindigkeit durch die Blende B_2 (10 mm lang, in der ersten Hälfte 0,5 mm, in der zweiten Hälfte 0,2 mm Durchmesser) treten und an der lichtempfindlichen Schicht zur Reflexion kommen. Der auf die Oberfläche auftreffende Elektronenstrom wird genau konstant gehalten und liegt in der Größenordnung von 10^{-6} Å. Die reflektierten Elektronen gelangen durch die Blende B_1 (1 mm lang, 0,2 mm Durchmesser) in einen Auffänger F, werden in einer elektrostatisch geschützten Leitung einem Fadenelektrometer zugeführt und durch einen hochohmigen Widerstand von etwa $10^8\,\Omega$ zum Elektrometergehäuse abgeleitet. Die Empfindlichkeit des Elektrometers mußte der jeweiligen untersuchten Oberfläche angepaßt werden und betrug in den meisten Fällen 50 Skt./Volt. Die im Auffänger gemessenen Ströme lagen in der Größenordnung von 10^{-10} Amp. Hieraus ergab sich die Notwendigkeit, den Versuchsraum während der Reflexionsmessungen völlig zu verdunkeln. Andernfalls überlagern sich den reflektierten Elektronen lichtelektrisch ausgelöste Elektronen, die in ihrer Intensität überwiegen und Interferenzmessungen unmöglich machen. Es muß bedacht werden, daß die Alkalidämpfe sich auch auf die anderen Metallteile der Versuchsröhre niederschlagen und diese lichtelektrisch wirksam machen, besonders wenn der Niederschlag sehr dünn ist. An F kann gegen B_1 eine beschleunigende oder verzögernde Spannung Vg angelegt werden. Die Größe der Fläche, an der die Reflexion der Elektronen vor sich geht, ergibt sich bei einem mittleren Reflexionswinkel von 45° und den vorgegebenen Blenden zu etwa 0,5 mm² von elliptischer Form. Dazu kommt die Divergenz und eine Verwaschung der Dichte des auffallenden Elektronenstrahles an den Rändern der Reflexionsstelle. Eine schwache, aber doch sichtbare Veränderung der Reflexionsstelle in der angegebenen Größenordnung durch die auftreffenden Elektronenstrahlen konnte nur bei 20° C an Cäsium beobachtet werden, in ausgesprochen seltenen Fällen auch am Kalium und Rubidium. Bei der lichtelektrischen Messung der Oberfläche wurde das Trägerrohr als

[1]) A. Bühl u. E. Rupp, ZS. f. Phys. **67**, 572, 1931.

Kathode über eine Batterie geerdet, während das Gehäuse mit dem Blendensystem zusammen als lichtelektrische Anode einem zweiten Fadenelektrometer zugeführt wurde. Die Empfindlichkeit dieser Aufladeмeßmethode konnte durch Zuschalten von Kapazitäten variiert werden. Die Messung der spektralen photoelektrischen Empfindlichkeitsverteilung der jeweiligen Alkalimetallschicht geschieht durch Anwendung einer zuvor spektral geeichten Vergleichszelle, die nur einen schwachen selektiven Photoeffekt, eine zeitlich hohe Konstanz und ausreichende Isolation aufzuweisen hatte. Über derartige Zellen hat der eine von uns in einer früheren Arbeit berichtet[1]). Das spektral zerlegte Licht kann nun einmal auf die zu untersuchende Oberfläche oder auf die geeichte Photozelle gerichtet werden. Letztere kann zu diesem Zwecke seitlich in den Strahlengang geschoben werden. Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe. Die Zerlegung bewirkte ein Monochromator von Zeiss mit konstantem Ablenkungswinkel und einfacher Zerlegung. Das Streulicht wurde beseitigt durch Zuschaltung von Zeissschen Monochromatfiltern und selbst hergestellten Filtern. Im späteren Verlauf der Arbeit wurde ein Quarzdoppelmonochromator nach Müller-Frisch verwendet. Der Photoeffekt konnte wegen des Versuchsrohres aus Glas lediglich im sichtbaren Spektralbereich verfolgt werden. In einigen Fällen konnte der Photoeffekt nicht gemessen werden, nämlich dann nicht, wenn die bei Belichtung der Versuchsröhre hervorgerufene Änderung des inneren Widerstandes sehr klein gegen den Kriechwiderstand von Anode gegen Kathode war. Bekanntlich ist der Photoeffekt an gasfreiem Metall äußerst schwach. Der Nachweis sehr geringer photoelektrischer Ströme, insbesondere in der Nähe der roten Grenze, war durch die relativ hohe Anodenkapazität des Versuchsrohres begrenzt. Der Austrittsspalt des Monochromators von 6 mm Länge und 0,8 mm Breite wurde auf der untersuchten Fläche vergrößert in der Weise abgebildet, daß die Elektronenreflexion in der Mitte der beleuchteten Fläche von 8 mm Länge und 1 mm Breite erfolgte. Das Verhältnis der hinsichtlich ihrer Struktur untersuchten Fläche zur lichtelektrisch untersuchten Fläche betrug rund 1 : 15. Das experimentell an diesem Versuchsrohr nicht ganz einfach realisierbare Verhältnis 1 : 1 ließe Schlüsse darüber zu, in welchem Maße die lichtelektrische Wirkung durch die auftreffenden Elektronen beeinflußt wird. An Platin konnten diese Erscheinungen von Suhrmann[2]) verfolgt werden. Wir wollen auf diese Frage in Teil II zurückkommen.

[1]) W. Kluge, ZS. f. techn. Phys. **12**, 649, 1931.
[2]) R. Suhrmann, Phys. ZS. **30**, 939, 1929.

4. Gang der Versuche und experimentelle Ergebnisse.

Wir berichten zunächst über die experimentellen Ergebnisse der Beugungsmessungen an den Alkalimetallen im Sinne steigenden Atomgewichts. Wir greifen für jedes Metall einige charakteristische Beispiele heraus und geben später in Teil II eine tabellarische Zusammenstellung.

a) Lithium. Die Versuchstechnik im Falle des Lithiums war gegenüber allen anderen Metallen abweichend. Das Li wurde aus einer galvanisch heizbaren eisernen Pfanne, wie es etwa zuerst von Pohl und Pringsheim[1]) angegeben ist, seitlich von unten her auf das Trägerrohr aufgedampft. Diese Pfanne wurde mittels eines mit Picein gedichteten Schliffes in das Versuchsrohr eingeführt. Eine Ausheizung des Kolbens war deshalb nicht möglich. Die Versuchsbedingungen haben somit nicht die gesicherte Sauberkeit, die wir an den anderen Alkalien erreichen konnten. Wir geben das Ergebnis einer Meßreihe in Fig. 2 an. Es werden bei einem Reflexionswinkel von 60° und bei 20° C zwei ausgeprägte Maxima bei 72 Volt und 145 Volt beobachtet und ein kleines Maximum bei 90 Volt (Kurve 1). Die Wiederholung der Messung entscheidet darüber, ob die gefundenen Maxima, insbesondere die sehr schwachen, wirklich reell sind. Die Kurve 2 sagt aus, daß dies der Fall ist. Nur das kleine Maximum bei 170 Volt fehlt. Das steile Maximum bei 72 Volt ist nicht mehr so ausgeprägt. Wie schon in früheren Arbeiten[2]) dargelegt wurde, kommt es vor allen Dingen auf die Reproduzierbarkeit der Voltlage der Maxima an. Die Schwankungen in der Intensität können auf verschiedene Gründe zurückgeführt werden. So ist eine spontane Umlagerung der Kriställchen und eine Änderung ihrer Größenverhältnisse untereinander möglich. Diese Veränderung kann durch die auftreffenden Elektronen beeinflußt werden. Des weiteren ist eine Gasanlagerung möglich. Diese ruft bekanntlich, wie Germer[3]) zuerst

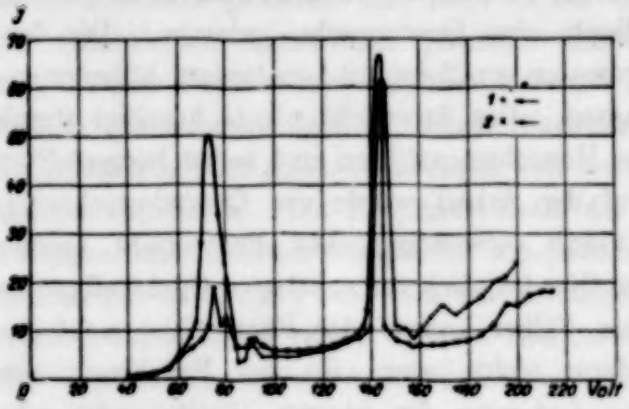


Fig. 2.
Elektronenreflexion an Lithium (aus Schmelze).
$\vartheta = 60°$, $T = +20°$ C, $Vg = +3$ Volt.

[1]) R. Pohl u. P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 546, 1912.
[2]) W. Dames, Ann. d. Phys. **12**, 185, 1932.
[3]) L. H. Germer, ZS. f. Phys. **54**, 408, 1929.

am Nickeleinkristall zeigen konnte, ein Abklingen der Maxima hervor. Hieraus ergibt sich, daß zur Aufsuchung reeller Maxima eine Art statistische Untersuchung angebracht ist. Dabei fallen sehr schwache Maxima, über deren Realität man im Zweifel sein kann, heraus. Ein Beispiel für ein derartiges Maximum ist das bei 80 Volt in Kurve 1. Wir haben nun die Messungen öfter wiederholt, zum Teil auch durch erneutes Aufdampfen von Lithium eine andere Orientierung des Vielkristalls hervorgerufen. Die Maxima können dann bei anderen Voltlagen auftreten. Die Messung der spektralen photoelektrischen Empfindlichkeit (siehe Fig. 7 unter Abschnitt 5) ergab einen Verlauf, der sich im sichtbaren Gebiet mit bereits bekannten anderen Ergebnissen deckt. Wir wollen hieraus schließen, daß das Metall in reiner Form vorgelegen hat und die beobachteten Maxima durch das Kristallgitter des Lithiums hervorgerufen werden. Weitere Versuche mit anderem Reflexionswinkel haben wir aus den oben erwähnten Gründen bezüglich der Versuchsbedingungen am Lithium nicht vorgenommen.

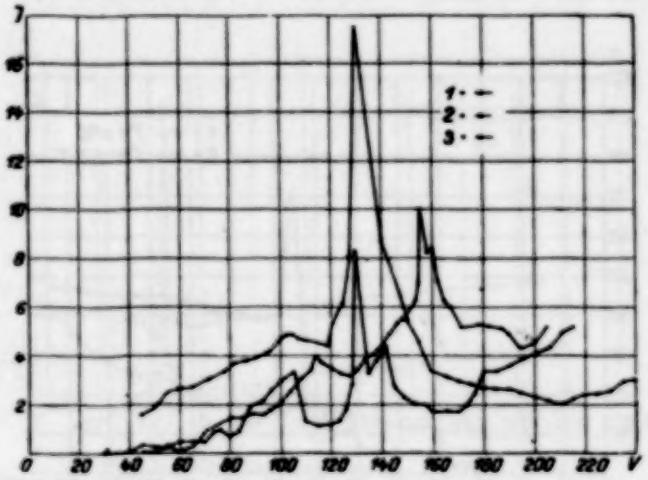


Fig. 3. Elektronenreflexion an Natrium (aus Ampulle).
$\vartheta = 60^0$. $T = +20^0$.
Kurve 1. $Vg = -1{,}5$ Volt
„ 2. $Vg = -1{,}5$ „
„ 3. $Vg = +3$ „

b) Natrium. Bei der Untersuchung von Natrium kam nun die unter 3. beschriebene Arbeitsmethode, Ausheiztechnik usw. zur Anwendung (Fig. 1). Zunächst wurde vordestilliertes Natrium in kleinen Ampullen verwendet. Für die an kompakten Schichten, die das Trägermetall nicht mehr erkennen lassen, gefundenen Beugungsmaxima sei ein Beispiel in Fig. 3 wiedergegeben. Die dort dargestellten Kurven sind an einer Oberfläche gemessen worden, die drei Tage bei laufender Pumpe sich selbst überlassen war. Kurz nach Bildung der Schicht wurde Kurve 1 gemessen und deutlich ausgeprägte Maxima bei 105, 130 und 142 Volt, weniger ausgeprägte bei 75 und 180 Volt gefunden. Der Grad der Reproduzierbarkeit dieser Messung soll in Teil II behandelt werden. Hier sei nur vorweggenommen, daß man die Voltlage der aufgefundenen Maxima in der Mehrzahl der Fälle innerhalb der Fehlergrenze wieder auffinden kann. In der Intensität ergeben sich

Schwankungen. Am folgenden Tage, nach 22 Stunden Pause, wurde die gleiche Messung wiederholt und Kurve 2 gemessen. Es treten jetzt Maxima bei 115 und 155 Volt auf. Nach weiteren 24 Stunden wurde schließlich ein Verlauf gefunden, der in Kurve 3 dargestellt ist. Es wird jetzt ein ausgeprägtes Maximum bei 131 Volt festgestellt, welches bereits zwei Tage vorher nachweisbar war. Dieser Befund deutet darauf hin, daß wohl infolge Diffusion in der Oberflächenschicht dauernd Umlagerungen des Vielkristalls stattfinden, die zu einer Veränderung der relativen Größen und Lagen der einzelnen Kriställchen untereinander führen. Das hier beobachtete zeitliche Verschwinden und insbesondere das Entstehen der Maxima können wir schwerlich durch eine ausschließliche Wirkung von Gasen wie H_2 erklären. Hierfür möchten wir die niedrige Absolutausbeute des spektralen Photoeffekts als Stütze heranziehen (vgl. 5.). Bei dieser Erscheinung des Entstehens und Verschwindens von Maxima ist der relativ hohe Dampfdruck der Alkalimetalle mit in Rechnung zu setzen. Weitere Messungen sind bei einem Reflexionswinkel von 30 und 75°, zum Teil auch bei tiefen Temperaturen vorgenommen worden. Das aus NaCl mittels Ca reduzierbare Na zeigt hinsichtlich der Beugungserscheinungen und der photoelektrischen Ausbeute ein ähnliches Verhalten.

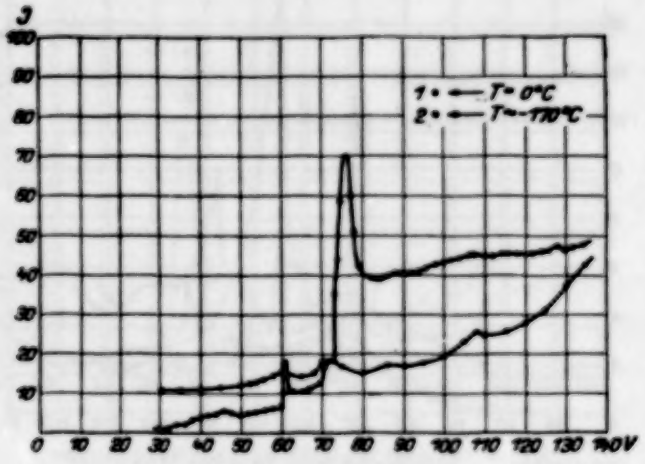


Fig. 4. Elektronenreflexion an Kalium (aus Ampulle). $\vartheta = 60°$. $Vg = 0$ Volt.

c) Kalium. Über Elektronenreflexionsversuche an Kalium hatten wir bereits früher Messungen[1]) mitgeteilt. Wir haben im Rahmen der hier angestellten Versuche und mit Rücksicht auf die möglicherweise anstellbaren Vergleiche innerhalb der gesamten Alkalimetallreihe die Versuche an Kalium mit der neuen Versuchstechnik wiederholt, auch um das Verhalten dieses Metalles bei der Temperatur der flüssigen Luft zu beobachten. Hier möchten wir eine Messung zeigen, die ein Beispiel dafür sein soll, daß die Beugungsmaxima keineswegs immer einen ausgeprägten Charakter haben, etwa wie in dem oben beschriebenen Beispiel des Lithiums. In Fig. 4 (Kurve 1)

[1]) W. Kluge u. E. Rupp, l. c.

ist eine Messung an einer Kaliumoberfläche bei 0° C dargestellt. Es werden schwache Maxima bei 60, 70 und 108 Volt beobachtet. Diese Maxima buchen wir als reell, da sie bereits in unseren früheren Messungen aufgetreten sind. Um diese schwachen Maxima als Interferenzphänomen am Kristallgitter sicherzustellen, haben wir diese Schicht auf — 170° C abgekühlt und hierauf allmählich weiteres Kalium aufgedampft. Das Ergebnis an dieser Oberfläche ist in Fig. 4, Kurve 2 dargestellt. Es werden ausgeprägte Maxima bei 61 und 76 Volt beobachtet. Ein schwaches Maximum ist wieder bei 108 Volt erkennbar. Wir wollen aus dieser Messung schließen, daß der Vielkristall beim zweiten Aufdampfen von K etwa in der gleichen Orientierung weitergewachsen ist. Bei der Temperatur der flüssigen Luft können Maxima von großer Intensität und geringer Halbwertsbreite auftreten. Die spektrale photoelektrische Ausbeutkurve (Fig. 7) weist auf eine gute Entgasung bzw. hohen Reinheitsgrad des Metalles hin.

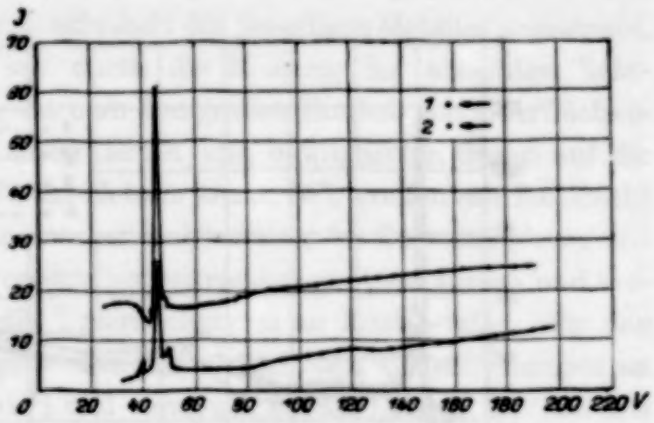


Fig. 5. Elektronenreflexion an Rubidium (aus RbCl mittels Ca reduziert). $\vartheta = 75°$. $T = -170°$ C. $Vg = +3$ Volt.

d) Rubidium. Das Metall wurde aus der Verbindung RbCl durch Reduktion im Hochvakuum gewonnen. Die Untersuchung der Oberfläche wurde hier teils bei 20° C und teils bei — 170° C vorgenommen. Wir geben als Beispiel eine Messung an (Fig. 5, Kurve 1), die an einer kompakten Schicht bei — 170° C erhalten wurde. Wir beobachteten ein scharf ausgeprägtes Maximum bei 45 Volt und zwei kleine Maxima bei 40 und 50 Volt. Im übrigen Spannungsbereich konnten keine Maxima festgestellt werden. Auf diese Oberfläche wurde nun erneut Rb aufgedampft und die Beugungsmessung wiederholt. Das Ergebnis ist in Kurve 2 dargestellt. Wir konnten das ausgeprägte Maximum bei 45 Volt wiederfinden. Die schwachen Maxima sind verschwunden. Aus diesem Ergebnis kann man schließen, daß sich das neu aufgedampfte Rb vorwiegend in der gleichen Orientierung der ersten Schicht angelagert hat. Bemerkenswert ist die außerordentliche Schärfe und geringe Halbwertsbreite des bei 45 Volt liegenden Maximums. Wir möchten diesen Befund mit auf die gesamte oben beschriebene Versuchstechnik und die Reinheit des Alkalimetalls zurückführen. Das

aus RbCl gewonnene Rubidium wird nur in geringem Maße Wasserstoff enthalten. Hierfür möchten wir ähnlich wie beim K wiederum als Stütze die niedrigen Werte der absoluten lichtelektrischen Ausbeute und das relativ schwach ausgeprägte selektive Maximum heranziehen, was auf das Vorhandensein von Wasserstoff in der Oberflächenschicht, entweder in chemischer Bindung oder okkludiert, zurückführbar sein kann.

e) Cäsium. Dieses Metall wurde auch durch Reduktion von CsCl mittels Ca im Hochvakuum gewonnen und dann so lange auf das Trägerrohr aufgedampft, bis das Kupfer nicht mehr durchscheinen konnte. Bei Zimmertemperatur sind diese kompakten Cs-Schichten sehr unbeständig. Das Metall wandert infolge des hohen Dampfdruckes in ziemlich kurzer Zeit

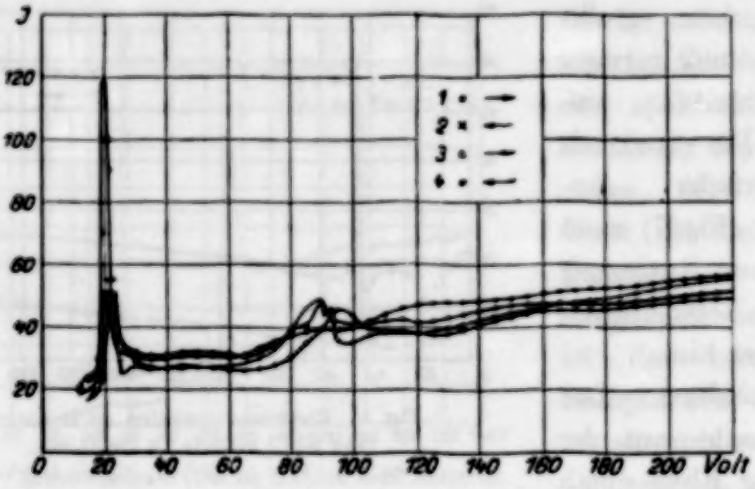


Fig. 6. Elektronenreflexion an Cäsium (aus CsCl mittels Ca reduziert). $\vartheta = 60°$. $T = -170°$ C. $Vg = 0$ Volt.

in das Kühlrohr. Wir haben das Metall daher auf das vorher mit flüssiger Luft gefüllte Trägerrohr aufgedampft. In Fig. 6 ist ein Beispiel einer Beugungsmessung an einer derartig hergestellten kompakten Cäsiumschicht wiedergegeben. Bei etwa 21 Volt wird ein ausgeprägtes Maximum gefunden, welches sich nach drei wiederholten Messungen immer wieder einstellt. Man erkennt ferner, daß auch die Intensität dieses Maximums reproduzierbar ist. Wegen des Zusammenfallens der Kurven ist nur eine davon ausgezogen, die übrigen abgebrochen. Im übrigen Spannungsbereich sind an dieser Oberfläche bis auf das Gebiet um 80 bis 100 Volt keine Interferenzen nachweisbar. Kurve 1 zeigt ein Maximum bei 95 Volt; Kurve 2 zeigt neben einer kleinen Zacke bei 93 Volt ein Maximum bei 90 Volt; Kurve 3 zeigt nur dieses, und in Kurve 4 fehlt es schließlich. Die sehr kleinen Maxima, etwa die Zacke bei 93 Volt, die nur durch einen Meßpunkt festgelegt ist,

können natürlich hinsichtlich ihrer Realität angezweifelt werden, weil sie im Bereich der Meßgenauigkeit liegen. Die metallische Reinheit der untersuchten Oberflächenschicht wird wiederum durch den Nachweis einer sehr niedrigen lichtelektrischen Ausbeute gestützt (siehe unter 5.). Beim Aufdampfen von weiterem Metall können neue Maxima entstehen und bereits vorhandene verschwinden, je nach Orientierung des Vielkristalls. Hierauf kommen wir später im Rahmen der tabellarischen Zusammenstellung der Ergebnisse zurück.

5. Die spektrale photoelektrische Empfindlichkeit der reinen Alkalimetalle.

Für die Ausführung der Elektronenreflexionsmessungen haben wir eine möglichst große Reinheit bzw. Gasfreiheit des jeweiligen Metalles angestrebt. Den Reinheitsgrad wollten wir durch die Messung der absoluten lichtelektrischen Ausbeute prüfen, da man den großen Einfluß von Oberflächenverunreinigungen sowie von adsorbierten und okkludierten Gasen auf die lichtelektrischen Eigenschaften der Metalle kennt. Wir greifen mit Rücksicht auf die Wichtigkeit dieses Umstandes, insbesondere im Zusammenhang mit den hier ausgeführten Elektronenreflexionsversuchen etwas zurück und verweisen dabei auch kurz auf die Untersuchungen an Edelmetallen, die den „normalen Photoeffekt" zeigen. Die lichtelektrischen Untersuchungen an Platin von Sende und Simon[1]) und von Suhrmann[2]) lassen deutlich den Einfluß der Glühbehandlung, die sich auf den Gasgehalt des Metalles und seine kristalline Beschaffenheit auswirkt, erkennen. Das adsorbierte Gas ist vorwiegend bestimmend für die rote Grenze, das okkludierte mehr für die relative spektrale Emission. Der dem Platin eigentümliche „normale Photoeffekt" bleibt in allen Fällen erhalten. Die Alkalimetalle zeigen demgegenüber bei nicht sehr sorgfältiger Reinigung einen „selektiven Photoeffekt". Die spektrale Lage und der Grad der Selektivität unterliegen dabei häufig unkontrollierbaren Schwankungen. Wiedmann[3]) konnte erstmalig nachweisen, daß man durch mehrfache Destillation von Kalium im Vakuum dessen selektive Wirkung im sichtbaren Spektralbereich beseitigen kann. Nach jüngeren Befunden zeigt gut gereinigtes Kalium, wie weiter unten im Zusammenhang mit den hier ausgeführten Messungen erörtert wird, bei gleichzeitig stark verminderter Ausbeute einen geringen selektiven Effekt im langwelligen Ultraviolett. Gelingt es, der Alkali-

[1]) M. Sende u. H. Simon, Ann. d. Phys. **65**, 697, 1921.
[2]) R. Suhrmann, Ann. d. Phys. **67**, 43, 1922.
[3]) G. Wiedmann, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 343, 1915.

metalloberfläche einen optisch spiegelnden Charakter zu verleihen, dann kann die von Pohl und Pringsheim[1]) aufgefundene Kopplung von spektraler Selektivität und Vektoreinfluß beobachtet werden. Der selektive Photoeffekt ist hiernach immer an eine Komponente des elektrischen Lichtvektors senkrecht zur Oberfläche gebunden. In der Mehrzahl der Fälle und so auch bei uns läßt sich eine optische Spiegelung der Oberfläche nicht herbeiführen, so daß an matten Oberflächen auch bei senkrechtem Lichteinfall immer eine Komponente senkrecht zur Oberfläche vorhanden ist. Die strukturellen Bedingungen für das Zustandekommen eines selektiven Photoeffekts bildeten hierauf und besonders in jüngerer Zeit den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen[2]). Allen scheint das Ergebnis gemeinsam zu sein, daß für das Zustandekommen des selektiven Photoeffekts das Alkalimetall in feiner Verteilung auf einer Trägerschicht angeordnet sein muß. Dabei kann die Trägerschicht aus einer Verbindung des lichtelektrisch wirksamen Metalles bestehen. Gudden und Pohl[3]) konnten bereits früher auf eine ganz andere Art und Weise die gleichen Bedingungen für das Auftreten der Selektivität herleiten. Sie beobachteten den selektiven Photoeffekt an Kalium dann, wenn es in der Grenzschicht von Quarz und Metall zur Suspension gebracht wurde. Die Beseitigung des Suspensionsmittels ließ den selektiven Photoeffekt verschwinden. Im Anschluß an diese Versuche wurde von Gudden und Pohl[4]) der selektive Photoeffekt als ein auf elektrischem Wege gemessenes optisches Absorptionsspektrum adsorbierter K-Atome gedeutet. In einer jüngeren Untersuchung wird nun tatsächlich von Fleischmann[5]) gezeigt, daß man an dünnen Alkalimetallschichten (Kalium) eine vektorabhängige Lichtabsorption im Gebiet des bekannten Oberflächenphotoeffekts nachweisen kann. Dieser rein optischen Deutung des selektiven Photoeffekts steht eine aus wellenmechanischen Betrachtungen hergeleitete von Olpin[6]) gegenüber. Sie wird

---

[1]) R. Pohl u. P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 682, 1910.

[2]) Siehe hierüber R. Pohl u. P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 634, 1913; R. Suhrmann u. H. Theissing, ZS. f. Phys. **55**, 701, 1929; A. R. Olpin, Phys. Rev. **36**, 251, 1930; R. Fleischer u. H. Teichmann, ZS. f. Phys. **61**, 227, 1930; J. H. de Boer u. M. C. Teves, ebenda **65**, 489, 1930; S. Koller, Phys. Rev. **36**, 1639, 1930; W. Kluge, ZS. f. Phys. **67**, 497, 1931; R. Suhrmann, Phys. ZS. **32**, 216, 1931; W. Kluge u. E. Rupp, ebenda, S. 163.

[3]) B. Gudden u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **34**, 245, 1925.

[4]) R. W. Pohl, Naturwissenschaften **14**, 217, 1926.

[5]) R. Fleischmann, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, math.-naturw. Klasse 1931, Nr. 20.

[6]) A. R. Olpin, Phys. Rev. (2) **38**, 1745, 1931.

im Anschluß an eine Theorie von Campbell-Fowler[1]) über die Durchlässigkeit von Ionenkristallen gegenüber Elektronen (-wellen) hergeleitet. Hiernach soll die spektrale Lage der Selektivität einer Oberfläche durch die Natur der Trägerschicht, insbesondere durch die Ausdehnung der periodisch aufeinanderfolgenden Potentialtäler im Kristallgitter bestimmt werden. Dazu wird die Bedingung für das Zustandekommen stehender Wellen im Trägerkristall mit der de Broglieschen Beziehung für Elektronen verknüpft und mit Hilfe der Einsteinschen Gleichung die selektiv wirkende Lichtfrequenz ermittelt. Die innere Ablösearbeit der Elektronen wird dabei vernachlässigt. Die Gründe für die gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden sind anschließend von Zachariasen[2]) kritisch behandelt worden.

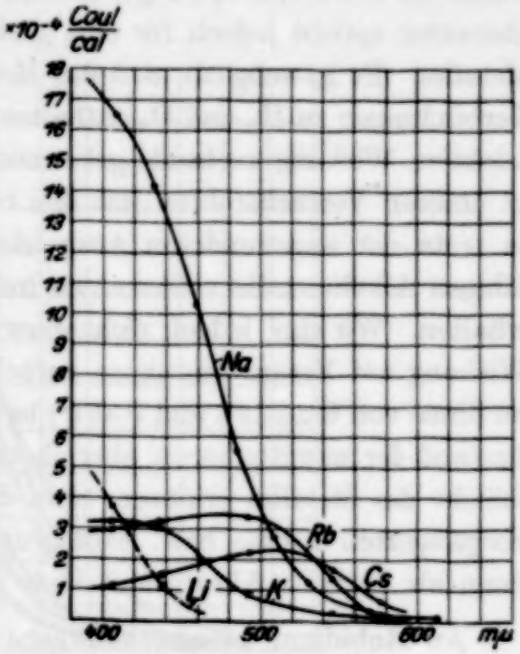


Fig. 7.
Mittlere spektrale photoelektrische Ausbeute der für die Elektronenreflexionsmessungen verwendeten Alkalischichten.

Wir können auf diesen speziellen Arbeitskomplex im Rahmen des von uns gesteckten Versuchszieles nur hinweisen. Wichtig und nutzbar für uns ist die aus einigen dieser und weiterer Untersuchungen gewonnene Erkenntnis, daß das Alkalimetall, z. B. Kalium, in chemisch reiner und kompakter Form bei gleichzeitig verminderter Ausbeute nur einen schwachen selektiven Effekt im Ultraviolett[3]) bzw. langwelligen Ultraviolett[4]) aufweist.

Die von uns mittels Elektronenreflexion untersuchten Alkalimetalle haben einen relativ geringen selektiven Photoeffekt gezeigt. Wir geben hierfür gemittelte Kurven (Fig. 7) von mehreren Messungen an und wollen damit in erster Linie die Größenordnung der absoluten lichtelektrischen

---

[1]) N. R. Campbell in Photoelectric cells and their application von John S. Anderson, London 1930, S. 10; R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 123, 1930.
[2]) W. H. Zachariasen, Phys. Rev. **38**, 2290, 1931, Nr. 12.
[3]) R. Fleischer u. H. Dember, ZS. f. techn. Phys. **7**, 133, 1926.
[4]) R. Suhrmann, Phys. ZS. **32**, 216, 1931.

Ausbeute und den Grad der selektiven Wirkung charakterisieren. Wir greifen als Beispiel wieder das Kalium heraus, da hierüber bereits die meisten Erfahrungen vorliegen. Hier erhalten wir bei 400 mμ eine Ausbeute von $3 \cdot 10^{-4}$ Coul./cal, bezogen auf auffallendes Licht. Wir stehen hiermit größenordnungsmäßig in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Pohl und Pringsheim[1]), Suhrmann und Theissing[2]), Fleischer und Teichmann[3]). Eine selektive Wirkung ist um 400 mμ bemerkbar. Ob sie noch weiter im Ultravioletten liegt, können wir nicht entscheiden. Der Kurvencharakter spricht jedoch für eine große Reinheit und gute Entgasung des Metalles. Es ist möglich, daß das Metall in allen Fällen noch spurenweise Verbindungen zu H_2 und O_2 enthalten hat und deshalb noch eine schwache selektive Wirkung zustande gekommen ist. Im allgemeinen und so auch in unseren Versuchsröhren mit den relativ großen Metalloberflächen wird es trotz der angewendeten Ausheiztechnik schwierig sein, die reaktionsfähigen Alkalimetalle vollkommen frei von Spuren ihrer Verbindungen zu erhalten. Wir sind jedoch nicht gezwungen, die hier beobachtete selektive Wirkung auf Verunreinigungen zurückzuführen, sondern könnten sie auch im Sinne von Gudden und Pohl[4]) bzw. von Ives[5]) durch einen besonderen Zustand der unmittelbaren, aber chemisch vollkommen reinen Oberflächenschicht des Metalles erklären, etwa durch eine gerichtete Anordnung der vorgelagerten Atome bzw. Atomgruppen, die den selektiven Photoeffekt dann als optische Absorptionsbande erscheinen läßt.

An Rubidium ist eine schwache selektive Wirkung bei 480 mμ aufgefunden worden. Farwig[6]) stellte an kolloidalem Rb ein ausgeprägtes selektives Maximum an der gleichen Stelle fest.

An Cäsium in kompakter Form liegen bis jetzt von anderer Seite noch wenig Messungen vor. Wir fanden hier in allen Fällen eine selektive Wirkung vor. Es muß dabei betont werden, daß die Technik der Schichtenbildung von außen her immer die gleiche war.

Bezüglich des Grades der Streuung bei gleicher Methode der Schichtenbildung, über den im allgemeinen wenig Angaben gemacht werden, stehen

---

[1]) R.W. Pohl u. P. Pringsheim, siehe B. Gudden, Lichtelek. Erschein. Berlin, J. Springer, 1928. S. 101.
[2]) R. Suhrmann u. H. Theissing, ZS. f. Phys. **52**, 458, 1928.
[3]) R. Fleischer u. H. Teichmann, ZS. f. Phys. **61**, 229, 1930.
[4]) B. Gudden u. R. W. Pohl, l. c.
[5]) H. E. Ives, Phys. Rev. **38**, 1209, 1931.
[6]) F. Farwig, ZS. f. Phys. **21**, 38, 1924.

wir in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit den hierüber angestellten Untersuchungen von Ives[1]) und von Campbell und Ritchie[2]).

Die Untersuchungen am Natrium ergaben eine im Vergleich zu den anderen Alkalimetallen wesentlich höhere mittlere absolute Ausbeute. Hierfür haben wir zunächst keine Erklärung. Der spektrale Verlauf deckt sich im Durchschnitt mit den Messungen von Pohl und Pringsheim[3]) und von Selenyi[4]), der Natrium nach einer Methode von Márton

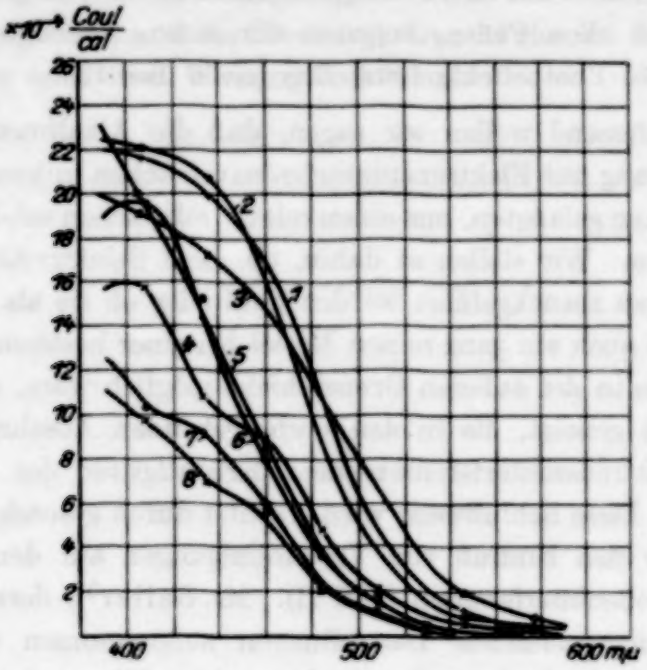


Fig. 8.

Streuung der photoelektrischen Ausbeute an verschiedenen Natriumschichten.
1, 2, 3 aus Ampulle, mit einfacher Zerlegung gemessen.
4, 5, 6, 7, 8 aus NaCl mittels Ca reduziert, mit doppelter Zerlegung gemessen.

und Rostás[5]) durch Glas hindurch elektrolysierte. Wir geben für Natrium die beobachtete Streuung wieder (Fig. 8). Sie ist im allgemeinen nicht sehr groß. Die Emission ist überall von derselben Größenordnung. Wir möchten diesen Befund als Stütze für die bei allen Röhren überein-

---

[1]) H. E. Ives, siehe B. Gudden, l. c., S. 90.
[2]) N. R. Campbell u. D. Ritchie, Photoelectric cells, S. 32. London, Sir Isaac Pitman and Sons Ltd., 1930.
[3]) R. W. Pohl u. P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 46, 1912.
[4]) P. Selenyi, Phys. ZS. **30**, 933, 1929.
[5]) L. Márton u. E. Rostás, ZS. f. techn. Phys. **10**, 52, 1929.

stimmende Versuchstechnik hinsichtlich der Schichtenbildung heranziehen. Die Kurven 4 und 6 der Fig. 8 zeigen andeutungsweise das Vorhandensein einer selektiven Wirkung bei ~ 400 mμ, obwohl man diese bei noch kürzeren Wellen erwarten möchte. Eine allzu große Sicherheit wollen wir diesem Teilergebnis nicht beilegen, da wir die Durchlässigkeit der Röhrenwandung nicht mitmessen konnten.

Den Messungen an Lithium können wir wegen des am Versuchsrohr notwendigen Schliffes nur eine bedingte Zuverlässigkeit beilegen. In einigen, jedoch nicht in allen Fällen, konnten wir eine eindeutige Temperaturabhängigkeit des Photoeffekts feststellen (siehe Teil II).

Zusammenfassend wollen wir sagen, daß die Alkalimetalle, die hier im Zusammenhang mit Elektroneninterferenzversuchen in kompakter Form zur Untersuchung gelangten, nur einen relativ schwachen selektiven Photoeffekt aufweisen. Wir stellen es dahin, ob diese Selektivität auf geringe Verunreinigungen zurückgeführt werden muß oder ob sie als eine optische Absorption, die auch am ganz reinen Metall bei einer bestimmten Ordnung der Metallatome in der äußeren Grenzschicht möglich wäre, zu deuten ist. Wir sind somit geneigt, die in den vorhergehenden Abschnitten wiedergegebenen Elektroneninterferenzen dem Kristallgitter des Alkalimetalls zuzuschreiben. Diese Schlußweise wird gestützt durch gesonderte Versuchsergebnisse über den Einfluß von Verunreinigungen auf den Photoeffekt und die Elektroneninterferenzen (Teil II). Ms. Seiler[1]), deren Messungen in einige zusammenfassende Darstellungen aufgenommen worden sind, findet bei den fünf Alkalimetallen in kompakter Form relativ stark ausgeprägte selektive Maxima, im Falle des Li und Na mit merklichen Abweichungen der spektralen Lage nach längeren Wellen hin, die in der Mehrzahl der Fälle von anderer Seite nicht beobachtet werden konnte. Offenbar sind diese Metalle nicht genügend von Verbindungen befreit gewesen. Hiermit im Zusammenhang verweisen wir noch vergleichsweise auf die Meßergebnisse von Campbell und Ritchie[2]).

Zusammenfassung.

1. Es wird ein Versuchsrohr beschrieben, welches die Eigenschaften eines Elektronenbeugungsgerätes und einer Photozelle in sich vereinigt und so eine gleichzeitige lichtelektrische und strukturelle Untersuchung

[1]) E. F. Seiler, Astrophys. Journ. **52**, 129, 1920.
[2]) N. R. Campbell u. D. Ritchie, l. c. S. 29.

der Alkalimetalloberflächen ermöglicht. Die Oberflächen können auf die Temperatur der flüssigen Luft gebracht werden.

2. An allen Alkalimetallen können Elektroneninterferenzen beobachtet werden. Für jedes Metall werden Beispiele gezeigt. Die aufgefundenen Interferenzen sind zum Teil sehr ausgeprägt.

3. Die spektrale photoelektrische Ausbeute gibt Aufschluß über den Reinheitsgrad der für die Interferenzenmessungen verwendeten Metalle. Der Charakter dieser Verteilungskurven wird mit bereits vorhandenen Messungen verglichen und die Deutungsversuche der an den Oberflächen beobachtbaren selektiven Wirkung diskutiert.

Intensitätsmessungen im kontinuierlichen Röntgenspektrum.

Von **J. Böggild** in Kopenhagen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Mai 1932.)

Mittels einer neuartigen Ionisationskammer wurden Intensitätsmessungen für gewisse Wellenlängen im kontinuierlichen Röntgenspektrum als Funktion der Röhrenspannung vorgenommen. Die Resultate sind graphisch als Isochromate angegeben.

Um unsere Kenntnisse der Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Röntgenspektrum nach kürzeren Wellenlängen hin zu erweitern, habe ich mit einem Ionisationsspektrometer Intensitätsmessungen im Bereich von 1,4 bis 0,6 Å ausgeführt.

Die Messungen wurden mit einer speziell dafür konstruierten Ionisationskammer gemacht, wobei besonderes Gewicht darauf gelegt wurde, daß annähernd die ganze eindringende Strahlenenergie für Ionenproduktion ausgenutzt werden konnte. Deswegen wurde ein schweres Gas (CH_3Br) benutzt, weil man dann mit geringer Streuung rechnen kann. Weiter war es notwendig, um Verluste der Fluoreszenzstrahlung zu vermeiden, daß die Dimensionen der Kammer groß waren und daß die Strahlung durch ein kanalförmiges Rohr in die Kammer geleitet wurde, da die zurückgehende Fluoreszenzstrahlung dann auch möglichst vollständig im Gas absorbiert wird.

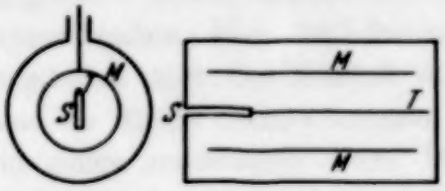


Fig. 1.

Fig. 1 zeigt die Kammer in Vorder- und Oberansicht. Die Länge der Kammer war 60 cm, der Durchmesser 34 cm. Das kanalförmige Rohr S von 16 cm Länge und $4{,}5 \times 35$ mm² Querschnitt war gegen die Kammer mit 0,016 mm Aluminiumfolie verschlossen. Um das Einfangen der Ionen in der ganzen Kammer zu ermöglichen, war die Auffangeelektrode ein zylinderförmiges Rohr M aus 0,01 mm Aluminium. Im Inneren dieses Rohres war eine Elektrode T in leitender Verbindung mit der Kammerwand angebracht. Die Ionisierungsspannung betrug 500 Volt, wodurch eine hinreichende Sättigung erreicht wurde, und der Gasdruck 112 cm Hg.

Die Röntgenröhre war eine demontierbare Philips-Metalixröhre mit Molybdänantikathode. Der Glühfaden war geerdet, und der den Faden

umgebende Schirm befand sich auf negativer Vorspannung (100 bis 220 Volt), wodurch ein sehr scharfer, linienförmiger Brennfleck erzielt wurde.

Die Hochspannung wurde mit einem 4 Ventilröhren-Apparat mit Kondensator (40000 cm) parallel mit der Röntgenröhre erzeugt und mit Hilfe eines Drehspulvoltmeters mit Vorschaltwiderstand ($50 \cdot 10^6$ Ohm, Taylor High Voltage Resistors) gemessen.

Das Spektrometer nach Bragg hatte einen 0,5 mm breiten Spalt nahe dem Kristall und war so eingerichtet, daß das Strahlenbündel durch diesen Spalt und den Brennfleck definiert war. Die Ionisationskammer war auf Rädern montiert und wurde von dem beweglichen Arm des Spektrometers gesteuert.

Es wurden Isochromate für verschiedene Wellenlängen aufgenommen, wobei die Ionisationsströme mittels eines Einfadenelektrometers gemessen wurden.

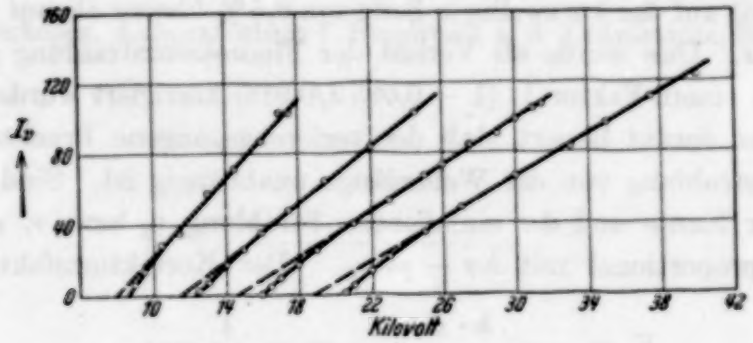


Fig. 2.

Als Beispiel für die erzielten Resultate sind in Fig. 2 Isochromate für vier Wellenlängen ($\lambda = 1{,}404,\ 1{,}000,\ 0{,}768,\ 0{,}598$ Å) gezeigt.

Die direkten Messungen wurden in der folgenden Weise korrigiert:

1. Für jede Einzelmessung im Spektrum wurde die Intensität der gestreuten Strahlung gemessen.

2. Für die Berechnung der Absorption in der Antikathode wurde die von Webster und Hennings[1]) angegebene Reichweite der Kathodenstrahlen in Molybdän verwendet unter Berücksichtigung der Winkel der Kathoden- und Röntgenstrahlen mit der Antikathodenoberfläche. Der Absorptionskoeffizient für Molybdän wurde aus Richtmyers[2]) Angaben übernommen.

---

[1]) D. L. Webster u. A. E. Hennings, Phys. Rev. **21**, 315, 1923.
[2]) F. K. Richtmyer, Phys. Rev. **18**, 13, 1921.

3. Es wurde für die Absorption in Luft und in den Aluminiumfenstern korrigiert. Luftstrecke 65 cm; Absorptionskoeffizient für Luft nach Küstner[1]): $\mu/\varrho = 2{,}62\,\lambda^3 + 0{,}17$ für $\lambda < 0{,}85$ Å; $\mu/\varrho = 2{,}56\,\lambda^3 + 0{,}17$ für $\lambda > 0{,}85$ Å. Die Absorptionskoeffizienten für Aluminium wurden durch graphische Interpolation aus den in Landolt-Börnstein: Phys.-chem. Tabellen wiedergegebenen Messungen von Allen ermittelt.

4. Für die Reflexion und Dispersion des Kalkspatkristalls wurde der folgende Ausdruck benutzt:

$$R = \frac{k \cdot \lambda (1 + \cos^2 2\varphi)}{\sin 2\varphi} \cos\varphi.$$

5. *Korrektion für die selektive Absorption in Brom.* Bei der Messung der Intensität als Funktion der Wellenlänge bei 25 kV zeigte sich bei der Bromabsorptionskante (0,916 Å) ein Intensitätssprung in der Weise, daß die Intensität auf der kurzwelligen Seite um 8,5% kleiner als auf der langwelligen war. Dies wurde als Verlust der Fluoreszenzstrahlung gedeutet, weshalb mit einem Faktor $1 : (1 - 0{,}085\,\lambda/0{,}916)$ korrigiert wurde. Dieser Ausdruck ist darauf basiert, daß der verlorengegangene Bruchteil p der Fluoreszenzstrahlung von der Wellenlänge unabhängig ist. Sind die Frequenzen der Kante und der einfallenden Strahlung ν_0 bzw. ν, so ist die Ionisation proportional mit $h\nu - ph\nu_0$. Der Korrektionsfaktor F ist alsdann

$$F = \frac{h \cdot \nu}{h \cdot \nu - p \cdot h \cdot \nu_0} = \frac{1}{1 - p \cdot \dfrac{\lambda}{\lambda_0}}.$$

Da für $\lambda = \lambda_0$ ein Intensitätssprung von 8,5% gefunden wurde, entspricht dies $F = 1 : (1 - 0{,}085)$, woraus der angegebene Ausdruck folgt.

Die Isochromate sind in ihrem relativen Verlauf in zu erwartender Übereinstimmung mit denjenigen von Webster und Hennings[2]). Dagegen ist bemerkenswert, daß sie nicht mit den Resultaten von Kulenkampff[3]) in Einklang stehen. Nach letzteren erhält man den folgenden angenäherten Ausdruck: $I_\nu = c \cdot (\nu_0 - \nu + k)$, wo ν die Frequenz und ν_0 die Frequenz der Kurzwellengrenze ist. Für den Vergleich mit der hier benutzten Abbildung kann dieser Ausdruck in $I_\nu = c_1 (V - V_0 + k_1)$ geändert werden, worin V die Spannung und V_0 die Erzeugungsspannung der betreffenden Wellenlänge bedeutet.

---

[1]) H. Küstner, Strahlentherapie **17**, 6, 1924.
[2]) D. L. Webster u. A. E. Hennings, Phys. Rev. **21**, 312, 1923.
[3]) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **69**, 548, 1922.

Nach diesem Ausdruck mußte die Richtungszahl $\Delta I_\nu/\Delta V$ des geradlinigen Teils einer Isochromate von der Wellenlänge unabhängig sein, während man aus den gezeigten Isochromaten für die Wellenlängen $\lambda = 1{,}404$, 1,000, 0,768, 0,598 Å die Richtungszahlen $\Delta I_\nu/\Delta V = 11{,}0$, 8,0, 6,5, 6,0 erhält.

Die erzielten Resultate dürfen indessen nur als vorläufig betrachtet werden, da man nicht weiß, mit welcher Annäherung die in der Kammer gemessenen und korrigierten Intensitäten als Maß der Ionisation bei vollständiger Absorption der Strahlenenergie betrachtet werden können. Eine genauere Untersuchung der Eigenschaften der Ionisationskammer wird deshalb das Ziel einer weiteren Arbeit sein.

Die Messungen konnten bisher nicht auf noch kürzere Wellenlängen ausgedehnt werden, weil die benutzte Röntgenröhre bei höheren Spannungen nicht ruhig genug arbeitete.

Kopenhagen, Laboratorium f. Biophysik a. d. Universität, 23. Mai 1932.

(Aus dem Institut für mathematische Statistik, Göttingen.)

Verallgemeinertes Galtonbrett zur Durchführung von Funktionaltransformationen.

Von **Felix Bernstein** in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1932.)

Das von Galton zum Zwecke der Demonstration der Gaußschen Fehlerkurve konstruierte Brett darf als allgemein bekannt vorausgesetzt werden. Es besteht aus einer Anordnung von Nägeln genau in der Form des Pascalschen Dreiecks. Die Abstände der Nägel sind so gewählt, daß eine Kugel zwischen zwei Nägeln bequem passieren kann. Die auf den obersten Eckpunkt des Pascalschen Dreiecks niederfallenden Kugeln können durch Zickzackwege die Basisseite erreichen, wo die Entstehung der Verteilung durch ein Fächersystem festgehalten wird, in welchem die Kugeln sich anhäufen. Die Anzahl der zu einem bestimmten Fache führenden Zickzackwege ist der kombinatorische Ausdruck

$\binom{s}{k}$ wobei s die Anzahl der Nägelreihen und k die Nummer des Faches bedeutet. $k = 0, 1, 2, \ldots, s$.

Infolgedessen ergibt sich in den an der Basisseite des Pascalschen Dreiecks stehenden Fächern die Serie der Binomialkurve, die bei ausreichender Zahl s der Reihen eine Gaußkurve approximieren soll.

Die Verallgemeinerung, von der hier die Rede sein soll, besteht nun darin, daß ein ganzes rechteckiges ebenes Feld mit solchen Nägeln besetzt wird, die einer regulären Einteilung des Feldes in gleichseitige bzw. gleichschenkelige Dreiecke entsprechen. An der oberen und an der unteren Seite des rechteckigen Feldes ist, genau wie beim Galtonbrett, ein Fächersystem angeordnet.

Die einzelnen Fächer an der oberen Horizontale werden fortlaufend mit Kugeln angefüllt, deren Anzahl jeweils den Ordinaten $f(0), f(1), f(2) \ldots$ der zu transformierenden empirisch gegebenen Funktion $f(x)$ gleich ist.

Läßt man die Kugeln gleichzeitig oder hintereinander laufen, so wird an der unteren Seite des Feldes die transformierte Funktion $g(z)$ aufgefangen, und zwar stellen die Kugelmengen in den unteren Fächern die

Ordinaten $g(0), g(1), g(2), \ldots$ dar. $g(z)$ und $f(x)$ hängen miteinander zusammen durch die Funktionalbeziehung

$$g(z,h) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\, e^{-h^2 (x-z)^2}\, dx. \tag{1}$$

Die Konstante h der Transformation ist bestimmt durch die Reihenzahl s der Nägel des Feldes in der Form

$$h = \sqrt{\frac{2}{s}}. \tag{2}$$

Die Funktionalbeziehung (1) gilt für die durch den Apparat gelieferte Funktion nur dann hinreichend genau, wenn $s > 12$ ist.

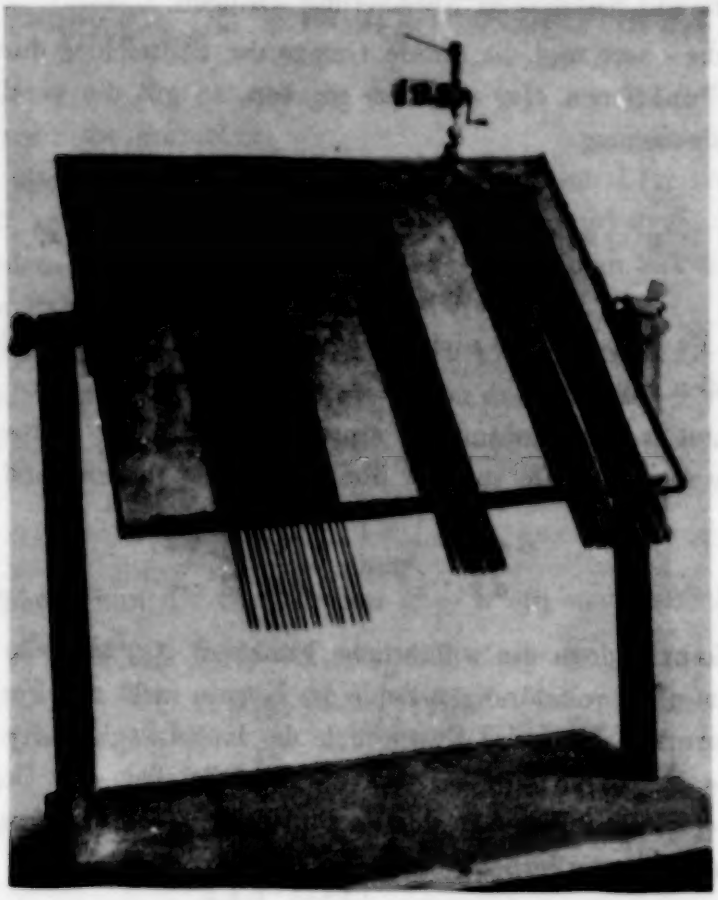


Fig. 1.

Der in Fig. 1 dargestellte Apparat, bei dem an Stelle der oberen Fächer eine verschiebbare, die Kugeln zählende Mühle verwendet wird, stellt insofern bereits eine Verallgemeinerung des eben gegebenen Gedankens

dar, als zwei Modifikationen angebracht worden sind. Einmal insofern, als die Nägel selbst durch Stifte verwirklicht sind, die nach Belieben in die Ebene des Brettes hineingedrückt werden können. Ferner sind die unteren Fächer gebildet worden mit Hilfe von senkrecht verschieblichen Latten, die an ihrem oberen Endpunkt einen Stift tragen, durch den sie in beliebiger Höhe im Felde befestigt werden können.

Diese Einrichtungen geben also die Freiheit, noch zwei neue willkürliche Kurven in die Transformation einzuführen. Erstens, indem man den oberen Rand des unteren Fächersystems willkürlich wählt; zweitens kann man noch weitere wichtige Variationen erzielen dadurch, daß man die obere Begrenzung des Feldes durch Eindrücken der Stifte ändert, und schließlich kann man sogar ohne weiteres ein willkürliches Stiftsystem an Stelle des regulären Stiftsystems mit bestimmter Annäherung erzeugen.

Sind die obere und die untere Grenze des Stiftefeldes durch die willkürlichen Funktionen $s(x)$ und $t(x)$ gegeben, so gilt die verallgemeinerte Funktionalbeziehung

$$g(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x)}{\sqrt{s(x) - t(x)}} e^{-\frac{2(x-z)^2}{s(x)-t(x)}} dx, \tag{3}$$

wobei den Funktionen $s(x)$ und $t(x)$ gewisse Steigungsbeschränkungen auferlegt werden müssen.

Bedeutet a den Abstand der einzelnen Reihen der Stifte und b den Abstand je zweier Stifte in einer Reihe, so ist es hinreichend, wenn

$$\frac{ds(x)}{dx} \quad \text{und} \quad \frac{dt(x)}{dx} \leqq \frac{2a}{b}.$$

sind.

Man kann jedoch die willkürliche Funktion $s(x)$ auch so realisieren, daß man im oben vollständigen Felde die Kugeln nicht aus Fächern laufen läßt, sondern mit Hilfe der Kugelmühle die Kugeln sukzessive an inneren Stellen des Feldes so einfüllt, daß die Einfüllstellen die Ordinaten der Funktion $s(x)$ darstellen. In diesem Falle sind für $s(x)$ keine Steigungsbeschränkungen erforderlich.

Die Laplace-Transformation

$$L(\tau) = \int_0^{\infty} F(x)\, e^{-\tau x} dx \tag{4}$$

kann mit Hilfe des Apparates nun auf zweierlei Weise gewonnen werden.

Entweder läßt man die Anzahl s der Nägelreihen konstant und die Stelle z variieren, oder man läßt z konstant und variiert s und somit auch $h^2 = 2/s$.

Im ersten Falle haben wir dann die Formel

$$g(z) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 z^2} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\, e^{-h^2 x^2} \cdot e^{2 h^2 z x}\, dx. \tag{5}$$

Bezeichnen wir

$f(x)\, e^{-h^2 x^2}$ mit $F(x)$ und setzen $F(x)$ für $-\infty < x < 0$ gleich Null,

bezeichnen wir ferner

$h^2 z$ mit τ

und

$$\frac{\sqrt{\pi} \cdot g(z)\, e^{h^2 z^2}}{h} = \frac{\sqrt{\pi} \cdot g\left(\frac{\tau}{h^2}\right) e^{-\frac{\tau^2}{h^2}}}{h} \text{ mit } L(\tau),$$

so erhalten wir die Formel (4).

Wenn also eine Funktion $F(x)$ in eine Funktion $L(\tau)$ transformiert werden soll, so muß in den Apparat die Funktion $f(x) = F(x)\, e^{h^2 x^2}$ eingefüllt werden. Der Apparat liefert dann bis auf einen bekannten von τ abhängigen Faktor die gesuchte Funktion $L(\tau)$.

Die zweite Herstellungsweise ergibt sich folgendermaßen: Wir setzen zunächst in Formel (1) $z = 0$ und $f(x) = 0$ für das Intervall $-\infty < x < 0$. Dann folgt

$$g(0, h) = g(h) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} f(x)\, e^{-h^2 x^2}\, dx. \tag{6}$$

Wir führen nun die Substitution $x^2 = u$ ein und bezeichnen ferner h^2 mit τ. Es ergibt sich

$$2\sqrt{\pi} \cdot \frac{g(\sqrt{\tau})}{\sqrt{\tau}} = \int_0^{\infty} \frac{f(\sqrt{u})}{\sqrt{u}}\, e^{-\tau u}\, du.$$

Bezeichnen wir nun noch

$$\frac{2\sqrt{\pi} \cdot g(\sqrt{\tau})}{\sqrt{\tau}} \text{ mit } L(\tau)$$

und

$$\frac{f(\sqrt{u})}{\sqrt{u}} \text{ mit } F(u),$$

so haben wir die gesuchte Transformationsformel (4).

Soll also die Funktion $F(u)$ transformiert werden, so ist die Funktion

$$f(\sqrt{u}) = F(u) \cdot \sqrt{u}$$

in den Apparat einzufüllen.

Das Resultat des ganzen Prozesses ist mit Zufallsfehlern behaftet, deren Wirkung sich theoretisch leicht abschätzen läßt. Praktische Versuche ergaben in Übereinstimmung mit der Theorie, daß diese Fehler die Anwendungen nicht so stören, daß die praktischen Resultate gefährdet werden.

In der Ausführung des ersten Versuchsmodells hat mich Herr Heinr. Kreyer, in der Ausführung der weiteren Versuchsmodelle Herr H. Bitterling unterstützt. Die Mittel wurden von der Notgemeinschaft bewilligt.

Die ausgeführten Apparate hatten anfänglich besonders mit der Fehlerquelle der Nachwirkung zu kämpfen, die auch bei nicht ganz richtiger Ausführung der meist zur Demonstration dienenden Galtonbretter eine erhebliche Rolle spielt. Die theoretischen Verhältnisse bei der Nachwirkung sind von besonderem Interesse und sind zusammen von Dr. Mahler und Patzer untersucht worden, die ihre sehr interessanten Resultate darüber in einer besonderen Abhandlung[1]) publizieren werden.

Einige Versuche, auf berußtem Papier die Nachwirkungsbahn festzuhalten, wurden von Bitterling und Lotze in meinem Institut gemacht und zeigen gute Übereinstimmung mit der Theorie.

Die Nachwirkung entstand dadurch, daß die auf dem schräg gestellten Brett rollenden Kugeln es bevorzugten, entweder ihre Richtung beizubehalten oder zu wechseln (positive und negative Nachwirkung). Es ist inzwischen gelungen, diese Nachwirkungen durch geeignete Wahl der variablen Größen, wie Schiefe des Brettes, Verhältnis der Kugeldurchmesser zum Abstand der Stifte, vollkommen zu eliminieren. Die anderen systematischen Fehler, die anfangs vorhanden waren, konnten ebenfalls beseitigt werden, und zwar durch Erhöhung der Präzision der Ausführung des Stiftefeldes, in dem sich kleine Unregelmäßigkeiten schon sehr störend bemerkbar machten.

Von praktischen Anwendungen, die mit Hilfe der Funktionaltransformationen, die mit dem Apparat beherrscht werden, seien erwähnt:

1. Die Auffindung verborgener Periodizitäten.

2. Zerlegung einer aus einzelnen Normalkurven zusammengesetzten Kurve in ihre Komponenten.

Auf das erste Problem wird in einer demnächst erscheinenden Dissertation eingegangen, das zweite soll in folgendem behandelt werden.

---

[1]) Zur Theorie der Wahrscheinlichkeitsnachwirkung am Galtonbrett.

Vorgegeben sei eine Funktion $f(x)$. Diese Funktion soll durch einen Ausdruck von der Gestalt

$$\sum_{i=1}^{N} \sqrt{\frac{1}{s}} A_i e^{-\frac{2}{s}(x-x_i)^2}$$

angenähert werden, d. h. es sollen aus den gegebenen Funktionswerten die $2N+1$ Konstanten A_i, x_i und s bestimmt werden.

Der Apparat liefert uns nun eine Funktionaltransformation, die dieses transzendente Problem algebraisiert.

Zunächst muß die Größe s bestimmt werden. Dazu kann die bekannte Pearsonsche Schwanzmethode dienen oder die Annäherung der von weiteren Komponenten noch unbeeinflußten Anfangs- und Endwerte der gegebenen Funktion mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate.

Haben wir s berechnet, so ändern wir den Maßstab der Abszisse der gegebenen Funktion derart, daß das neue s eine ganze Zahl darstellt. Die so erhaltene Kurve, die wir mit $F(x, s)$ bezeichnen wollen, wird nun in den Apparat eingefüllt.

Lassen wir nun die Kugeln n Reihen der Stifte durchlaufen, so erhalten wir in den Auffangfächern eine Kurve von dem Typ der Einfüllkurve, an die Stelle von s tritt nun $s+n=s_1$.

Es ist nämlich

$$\sqrt{\frac{2}{n\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x, s)\, e^{-\frac{2(x-z)^2}{n}}\, dx = F(z, s+n) = F(z, s_1).$$

Wir können uns also durch mehrere Versuche mit verschiedenen Reihen so viele Funktionen $F(x, s_\lambda)$ verschaffen, wie viele Unbekannte wir haben.

Um nun ein System von algebraischen Gleichungen für diese Unbekannten zu erhalten, ist es notwendig, die s_λ so zu wählen, daß

$$\frac{2}{s_\lambda} = \frac{\lambda}{c}$$

ist, wobei $2c$ irgendeine passende ganze Zahl darstellt, in der die Zahlen $1, 2, \ldots, k$ enthalten sind. k bedeutet dabei die doppelte Anzahl der Komponenten.

Ist z. B. $N=2$ und wählen wir $c=30$, so haben wir $s_\lambda = 60, 30, 20, 15$ zu nehmen.

Auf diese Weise erhalten wir

$$\sqrt{s_\lambda}\, F(x, s_\lambda) = \sum_{i=1}^{N} A_i e^{-\frac{\lambda (x - x_i)^2}{c}}.$$

Betrachten wir nun ein festes $\bar{x}$ und führen wir

$$e^{-\frac{2(\bar{x} - x_i)^2}{s_\lambda}} = e^{-\frac{\lambda (\bar{x} - x_i)^2}{c}} = u_i^\lambda$$

als neue Unbekannte ein, so erhalten wir folgendes algebraisches Gleichungssystem:

$$\sum_{i=1}^{N} A_i u_i^\lambda = F(\bar{x}, s_\lambda) \cdot \sqrt{s_\lambda},$$

wobei $i = 1, 2, \ldots, N$ und $\lambda = 1, 2, \ldots, 2N$ ist.

Daraus können nun die $2N$ Unbekannten nach dem bekannten Auflösungsverfahren als Näherungswerte bestimmt werden. Die exakte Berechnung der Unbekannten geschieht dann durch die Methode der kleinsten Quadrate.

Das Verfahren geht ungemein rasch vor sich, weil die rechten Seiten dieses Gleichungssystems bis auf den Faktor $\sqrt{s_\lambda}$ unmittelbar durch den Apparat gegeben werden. Da wir durch die Transformation die Werte $F(x, s_\lambda)$ sofort für jedes x erhalten, erfordert es auch keinerlei Mehraufwand an Zeit, eine größere Anzahl solcher Gleichungssysteme aufzustellen.

Man kann ferner zu weiteren derartigen Gleichungssystemen gelangen, wenn wir für jedes s_λ ein anderes $\bar{x}$ verwenden, doch müssen in diesem Falle ganz bestimmte $\bar{x}$-Werte verwendet werden, z. B.

$$F(12, s_1),\ F(8, s_2),\ F(3, s_3) \quad \text{und} \quad F(1, s_4).$$

Über diese weitere Möglichkeit wird genauer in einer kleinen Arbeit von H. Münzner berichtet werden. Das Gleichungssystem ist dasselbe, das auch Doetsch[1]) bei seiner Momentenmethode erhält, doch stellen dort die rechten Seiten irgendwelche Kombinationen der Momente dar, deren Berechnung ungleich viel mehr Zeit benötigt als das Einfüllen und Ablesen des Apparates. Ferner nimmt die Genauigkeit der Momente mit wachsender Potenz ab.

Der Lösung des Problems mit Hilfe des Apparates kommt noch ein besonderer Vorteil zu. Der Apparat übt nämlich eine ausgleichende Wirkung auf die transformierten Kurven aus, so daß gewisse Ungenauigkeiten der Einfüllkurve dadurch behoben werden.

[1]) G. Doetsch, ZS. f. Phys. **49**, 705, 1928.

Im folgenden wurde das Verfahren auf die Zerlegung eines Dubletts von Spektrallinien angewendet, und zwar auf eine Messung der H_α-Linie von O. Oldenberg[1]).

Die Längeneinheit der Abszisse wurde so gewählt, daß die Größe s gleich 10 wurde.

Als Einfüllordinaten wurden die Werte

x	−7	−6	−5	−4	−3	−2	−1	0	1	2	3	4	5	6	7
$f(x)$	0	3	14	35	60	68	62	67	88	73	46	21	8	3	1

verwendet.

Die Maxima dieser zusammengesetzten Kurve lagen an den Stellen $-2{,}2$ und $+1{,}2$ und hatten eine Höhe von 69 und 89.

Zunächst wurde ein Dublett angenommen und die Stellen und Höhen der Maxima der Komponenten angenähert berechnet. Dazu wurden die transformierten Kurven an der Stelle $\bar{x} = 3$ verwendet. Die Versuche mit dem Apparat lieferten folgende Werte:

$$F(\bar{x}, 15) = 27{,}73, \quad F(\bar{x}, 20) = 32{,}63, \quad F(\bar{x}, 30) = 37{,}53, \quad F(\bar{x}, 60) = 39{,}30.$$

Es ergab sich für die Stellen der Maxima der Komponenten $-2{,}3$ und 1,6, und für die Höhen derselben 63,5 und 74,1.

Ein Vergleich der aus diesen beiden Komponenten zusammengesetzten Kurve mit der ursprünglichen Kurve ergab bis auf die Stelle $x = 1$ eine gute Übereinstimmung. An der Stelle 1 betrug jedoch die Differenz der beiden Kurven 14,9, woraus unzweideutig das Vorhandensein einer dritten Komponente hervorging.

Während Doetsch mit der Momentenmethode, die er auf dasselbe Beispiel anwandte, lediglich feststellen konnte, daß eine Zerlegung in zwei Komponenten ein schlechtes Resultat ergibt, liefert uns die vorliegende Methode die Möglichkeit, die Ursache des schlechten Resultates zu erkennen.

Aus Spalte I der Tabelle 1, die die Abweichungen einer aus drei Komponenten von gleicher Streuung berechneten Kurve von den beobachteten Werten enthält, ist ohne weiteres ersichtlich, daß die dritte Komponente eine ganz andere Streuung haben muß als die beiden anderen.

Wenn diese dritte Komponente nicht irgendwie auf Registrierfehler zurückzuführen ist, so muß es sich um die Linie eines anderen Elementes handeln, das beim Versuch dazwischen gekommen ist.

---

[1]) O. Oldenberg, Ann. d. Phys. **67**, 253, 1922.

Da für diese Linie die Größe $h^2 = 2/s$, die proportional der Masse des Elementes ist, mindestens das Achtfache der entsprechenden Größe der anderen beiden Komponenten beträgt, muß das verunreinigende Element mindestens das achtfache Atomgewicht des Wasserstoffs haben, doch wäre auch ein etwas größeres Atomgewicht möglich. Aus der Tabelle 1, in der die Abweichungen der aus drei Komponenten berechneten Kurven von den beobachteten Werten angegeben sind, geht hervor, daß bei zehnfachem Atomgewicht des störenden Elementes offenbar das Optimum der Annäherung liegt, während beim zwölffachen sich schon wieder größere Abweichungen zeigen.

h_1^2 bezieht sich auf die ersten beiden Komponenten, h_2^2 auf die dritte Komponente.

Tabelle 1.

x	Beobachtete Werte	Abweichungen vom beobachteten Wert			
		I. $h_2^2 = h_1^2$	II. $h_2^2 = 8\,h_1^2$	III. $h_2^2 = 10\,h_1^2$	IV. $h_2^2 = 12\,h_1^2$
— 6	3	— 1,13	— 1,13	— 1,13	— 1,13
— 5	14	— 0,80	— 0,80	— 0,80	— 0,80
— 4	35	— 0,83	— 0,77	— 0,77	— 0,77
— 3	60	+ 0,96	+ 1,34	+ 1,34	+ 1,34
— 2	68	— 1,17	+ 0,32	+ 0,32	+ 0,32
— 1	62	— 5,55	— 1,70	— 1,67	— 1,66
0	67	— 4,36	— 0,59	+ 0,44	+ 1,09
1	88	+ 6,81	— 0,21	— 0,21	— 0,21
2	73	— 3,67	— 0,42	+ 0,59	+ 1,27
3	46	— 6,63	— 2,34	— 2,32	— 2,31
4	21	— 2,67	— 1,50	— 1,50	— 1,50
5	8	+ 1,68	+ 0,97	+ 0,97	+ 0,97
6	3	+ 2,45	+ 1,51	+ 1,51	+ 1,51

Die Genauigkeit bei der Berechnung der Näherungswerte läßt sich durch Vermehrung der Versuche oder Vergrößerung der Apparate noch weitgehend steigern.

Die Untersuchungen an den mit den Mitteln der Notgemeinschaft gebauten Galtonbrettern haben zu weiteren Konstruktionen geführt. Die Versuche des obigen Beispiels wurden teilweise auf einem Galtonbrett, teilweise auf einem neuen von Herrn Bitterling konstruierten Apparat ausgeführt, bei dem die Nachwirkung von vornherein vollständig vermieden wird.

Auf einer gemeinsamen Unterlage liegen sich zwei Systeme von durchsichtigen Röhren, deren Einzelröhren untereinander gleichen Querschnitt haben, mit ihren Öffnungen derart gegenüber, daß die benachbarten Röhrenkanten die gegenüberliegenden Röhrenöffnungen halbieren (Fig. 2). Dies

Röhrensystem ist um eine Achse drehbar angeordnet, die der Berührungskante der Röhren parallel läuft. Ist z. B. eine Röhre mit einem strömenden Medium (Schrot o. dgl.) bis zu einer bestimmten Höhe gefüllt, und kippt man nun das Röhrensystem um die drehbare Achse, so wird je die Hälfte der Mediummenge in den beiden gegenüberliegenden Röhren aufgefangen

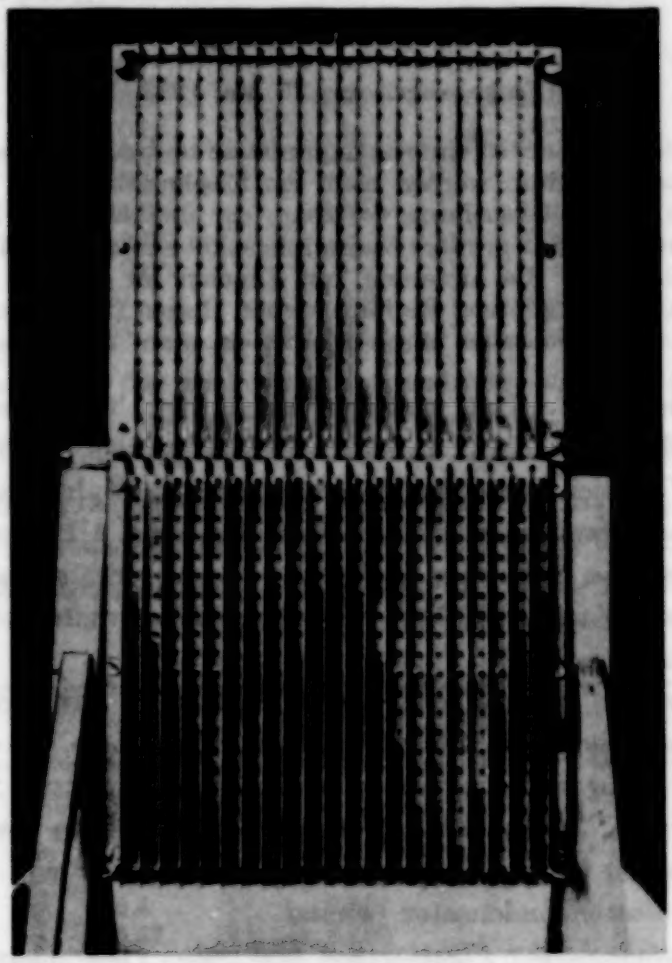


Fig. 2.

werden. Dreht man das Röhrensystem immer weiter hin und her, so vollzieht sich das Prinzip der Halbteilung weiter, ganz im Sinne der Binomialverteilung.

Genaue Angaben über diesen Apparat finden sich in der demnächst erscheinenden Dissertation von Bitterling: „Binomialapparat und seine Verwendung zur Auffindung verborgener Periodizitäten".

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Die Dielektrizitätskonstanten einer Anzahl von Kaliumsalzen und Alkalihalogeniden.

Von **Gert Steulmann.**

(Eingegangen am 23. Mai 1932.)

Die Dielektrizitätskonstanten einiger Kaliumsalze und der Jodide und Bromide von Lithium und Natrium werden nach der Mischmethode bei Hochfrequenz gemessen. Bei der Untersuchung der Salze der dreibasischen Phosphorsäure stellte sich heraus, daß das primäre Kaliumphosphat eine so hohe Dielektrizitätskonstante besitzt, daß die Annahme von Dipolen im Kristall gerechtfertigt erscheint. Das gleiche gilt von Kaliumarseniat, dessen Dielektrizitätskonstante sich mit den verwendeten Mischungsmitteln nicht mehr messen ließ.

Die vorliegende Arbeit verfolgte einen doppelten Zweck. Einmal sollten möglichst viele Salze desselben Metalls gemessen werden, um auf diese Weise Vergleichswerte für die entsprechenden Salze anderer Metalle zu erhalten, und zweitens sollten die Messungen der Alkalihalogenide vervollständigt werden mit dem Ziele, an diesen verhältnismäßig einfach gebauten Salzen Zusammenhänge zwischen Dielektrizitätskonstante und Molekülbau zu finden.

Die Messungen wurden nach der Mischmethode vorgenommen.

1. Meßanordnung. Die Meßanordnung war die gleiche, wie sie Schupp[1]) verwendet hat. Es wurde nur mit höheren Frequenzen (etwa $2 \cdot 10^6$ Hertz) gearbeitet, weil in diesem Falle der durch die Dämpfung bewirkte Fehler zu vernachlässigen ist[2]). Zu den Messungen wurde der von Schupp angegebene Siebplattenkondensator benutzt.

2. Vorbehandlung der Flüssigkeiten und Salze. Besondere Sorgfalt ist auf die Trocknung sowohl der Mischmittel als auch der häufig sehr hygroskopischen Salze zu verwenden. Die Mischungsmittel (Toluol, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Nitrotoluol, Nitrobenzol) wurden mehrfach destilliert und mit P_2O_5 getrocknet, die Salze wurden vor der Messung einer mindestens 24stündigen Trocknung im Exsikkator unterzogen.

3. Ergebnisse. Die untersuchten Salze waren sämtlich kristallwasserfrei. Zur Verwendung kamen nur reinste Präparate der Firma F. Merck, Darmstadt.

---

[1]) P. Schupp, ZS. f. Phys. **75**, 84, 1932.

[2]) Vgl. auch A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **75**, 78, 1932.

Störungen durch Leitfähigkeit der Salze oder durch Leitendwerden der Flüssigkeit infolge des Salzes ergaben sich im Verlaufe der Messungen nicht.

In Tabelle 1 sind die Meßergebnisse an den Kaliumsalzen zusammengestellt.

Tabelle 1.

Salz	ε		M	$(\varepsilon-1)\cdot\frac{M}{d}$
$KClO_4$	5,9	2,52	138,60	269,5
KCN	6,15	1,52	65,10	221,0
KCNS	7,9	1,886	97,10	355,5
$KBrO_3$	7,3	3,24	167,00	325,8
KJO_3	16,85	3,89	214,0	872,0
K_3PO_4	7,75	—	212,3	—
K_2HPO_4 . . .	9,05	—	174,2	—
KH_2PO_4 . . .	31	2,338	136,1	1745
KH_2AsO_4 . .	>31	2,86	140,9	—

Es bedeutet ε die Dielektrizitätskonstante, d die Dichte, M das Molekulargewicht, der Ausdruck $(\varepsilon-1)\cdot\frac{M}{d}$ die molekulare Dielektrizitätskonstante. Der Wert für die Dichte der Salze K_3PO_4 und K_2HPO_4 war aus der Literatur nicht zu ermitteln. Um einen Überblick zu haben, sind die bisher untersuchten Kaliumsalze in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Salz	ε	d	M	$(\varepsilon-1)\cdot\frac{M}{d}$
KCl	4,51	1,98	74,6	132
KBr	4,6	2,75	119,0	155,8
KJ	5,2	3,115	166,0	221,5
K_2CO_3	4,96	2,29	138,2	239
K_2SO_4	6,4	2,666	174,2	361
KNO_3	4,37	2,109	101,1	161,7
$KClO_3$	5,1	2,344	122,6	214,2

Ein Vergleich der Dielektrizitätskonstante mit dem optischen Brechungsindex wurde nicht vorgenommen, weil bei nur sehr wenigen Salzen der Wert des letzteren bekannt ist und bei diesen die Beziehung $\varepsilon = n^2$ nirgends auch nur annähernd erfüllt ist.

Bei der Messung von KH_2PO_4 ergab sich der ungewöhnlich hohe Wert von 31 für die Dielektrizitätskonstante. Da sowohl K_3PO_4 und K_2HPO_4 Dielektrizitätskonstanten von normaler Größe besitzen, so liegt die Vermutung nahe, daß das primäre Kaliumphosphat Dipole bildet. Bestärkt wird diese Vermutung durch das Auftreten von H_2 in diesem

Salze, weil damit die Möglichkeit einer Wechselwirkung zwischen H_2 und einem Sauerstoffatom gegeben ist, so daß das Dipolmoment des Wassermoleküls hierbei eine Rolle spielen könnte. Wenn dies tatsächlich der Fall wäre, so würden sich ganz neue Gesichtspunkte für die molekulare Struktur dieses Salzes ergeben.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei KH_2AsO_4, dessen Dielektrizitätskonstante sich nicht messen ließ, weil kein Mischmittel von hinreichend hoher Dielektrizitätskonstante zur Verfügung stand. Es gilt von diesem Salze das gleiche wie oben. Die Aufklärung dieser Zusammenhänge muß eingehenderen Versuchen vorbehalten bleiben.

Die Meßergebnisse bei einigen Alkalihalogeniden sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Salz	ε	d	M	$(\varepsilon - 1) \cdot \frac{M}{d}$
LiBr	10,95	3,464	86,84	250,7
LiJ	8,2	4,061	133,84	237,6
NaBr	6,1	2,18	102,9	271,3
NaJ	6,15	3,665	149,9	210,8

Von den Alkalihalogeniden sind jetz nur noch die Dielektrizitätskonstanten der Fluoride, Bromide und Jodide von Rubidium und Cäsium unbekannt, welche als Nächstes untersucht werden sollten.

Die Arbeit war in weit größerem Umfange geplant, mußte aber aus bestimmten Gründen vorher abgebrochen werden.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr.-Ing. Güntherschulze, für die Anregung zu dieser Arbeit und das Interesse, das er ihr stets entgegenbrachte, herzlich zu danken. Ebenso danke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung der Apparate.

Absolutmessung der Hochfrequenzleitfähigkeit von Flüssigkeiten bei 3 m Wellenlänge.

Von **H. Schaefer** in Frankfurt a. M.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Mai 1932.)

Es wird eine Methode und Apparatur beschrieben, die es gestattet, bei einer Wellenlänge von 3 m durch Dekrementsbestimmung an einem Schwingungskreis den Widerstand der als Dielektrikum des Kondensators dienenden Meßflüssigkeit zu bestimmen. Die besondere Konstruktion des Kondensators ermöglicht direkt die Bestimmung des Absolutwertes der Leitfähigkeit. Die Fehlerbreite beträgt vorläufig noch 8%. Anwendung der Methode auf kolloidale organische Lösungen ergibt eine Leitfähigkeitszunahme bis über 100% gegenüber Mittelfrequenz.

Messungen der Hochfrequenzleitfähigkeit von Flüssigkeiten bieten in mehrfacher Beziehung Interesse. Abgesehen von der rein praktischen Frage, daß die Technik zum Bau von Kurzwellensendern der Kenntnis der Hochfrequenzverluste von Isolierflüssigkeiten bedarf, sind es vor allem zwei wichtige theoretische Fragen, deren Entscheidung Leitfähigkeitsmessungen bei möglichst hohen Frequenzen erfordert. Die von Debye und Falkenhagen entwickelte Theorie über den Mechanismus der elektrolytischen Stromleitung[1]) fordert für sehr hohe Wechselzahlen eine Zunahme des elektrolytischen Leitvermögens, da sich bei Hochfrequenz die bei Gleichspannung und niederfrequenter Wechselspannung entstehende dissymmetrische Ionenatmosphäre, welche die Bewegung des Ions hemmt, nicht mehr ausbilden kann. Allerdings beträgt die gegenüber der Gleichstromleitfähigkeit zu erwartende Zunahme nur einige Prozent, so daß die experimentelle Bestätigung des Effektes nur von einer ausgesprochenen Präzisionsmethode erbracht werden kann[2]). Sehr viel größer ist die Leitfähigkeitszunahme, die nach der Dipoltheorie von Debye[3]) in polaren Flüssigkeiten bei Hochfrequenz zu erwarten ist. Die Theorie folgert bekanntlich, daß es bei hinreichend hohen Frequenzen wegen der endlichen Einstellzeit der Dipole zu einer Phasenverschiebung zwischen Dipolstellung und äußerer Feldstärke kommen muß. Das hat zur Folge, daß die Dielektrizitätskonstante (im folgenden DK) in diesem kritischen Frequenzbereich abnimmt unter erhöhter Absorption. Mathematisch gesprochen:

---

[1]) P. Debye u. H. Falkenhagen, Phys. ZS. **29**, 121, 401, 1928.
[2]) A. Deubner, Phys. ZS. **33**, 223, 1932; hier auch die bisherige Literatur.
[3]) P. Debye, Polare Molekeln. Leipzig 1929.

die DK wird komplex und zeigt Dispersion. Ihr Realteil sinkt mit steigender Frequenz vom statischen zum optischen Wert; der imaginäre Teil (die Absorption) durchläuft im kritischen Frequenzgebiet ein Maximum. Beide Effekte sind wiederholt gemessen und in guter Übereinstimmung mit der Theorie gefunden worden[1]). Mit steigender Frequenz nehmen die Schwierigkeiten der Messung schnell zu. Vor allem ist es die Spannungsmessung, die unterhalb 20 m Wellenlänge sehr schwierig wird, sowie das Fehlen definierter Vergleichswiderstände, da durch Skineffekt und Induktivität auch der kürzesten Zuleitung starke Änderungen des Widerstandswertes entstehen. Nachstehend ist eine Meßmethodik beschrieben, die ohne Spannungsmessung und ohne Normalwiderstand die absoluten Leitwerte von Flüssigkeiten zu messen gestattet bei Wellenlängen von 3 m und darunter. Das Verfahren ist ausgearbeitet im Verlauf einer Untersuchungsreihe, die das Verhalten von kolloidalen, insbesondere biologischen Lösungen im Hochfrequenzfeld zum Gegenstand hat. Die Methode ist jedoch ohne weiteres auch für andere Flüssigkeiten hoher DK brauchbar.

Verwendet wird das an sich bekannte Prinzip der Dämpfungsmessung durch Dekrementbestimmung aus der Breite der Resonanzkurven. Ein Schwingungskreis (Fig. 1), bestehend aus der Induktivität L, dem Dämpfungswiderstand R_s und der veränderlichen Kapazität C wird bei hinreichend loser Kopplung von einer ungedämpften oberwellenfreien Hochfrequenzschwingung konstanter Intensität und Frequenz (Röhrensender) erregt[2]). Dann ist der im Schwingungskreis entstehende Stromeffekt I^2 in Abhängigkeit von C gegeben durch eine Kurve nach Fig. 2, deren Gleichung bekanntlich lautet:

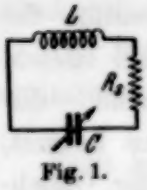


Fig. 1.

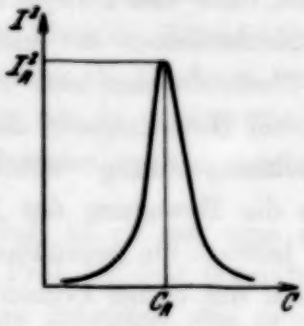


Fig. 2.

$$\vartheta = \pi \sqrt{\frac{J^2}{J_R^2 - J^2}} \cdot \frac{C - C_R}{C_R},$$

darin ist ϑ, das log. Dekrement:

$$\vartheta = \frac{R_s}{2L \cdot \nu},$$

[1]) J. Malsch, Ann. d. Phys. **12**, 865, 1932; hier auch die bisherige Literatur.
[2]) Einzelheiten der verwandten Senderanordnung siehe E. May und H. Schaefer, ZS. f. Phys. **73**, 452, 1931.

worin ν die Frequenz der erregenden Schwingung bedeutet. Zur Bestimmung des Absolutwertes von R_s aus der Resonanzkurve bedarf es der Kenntnis der absoluten Werte von L, C und ν. ν, die Frequenz wird gemessen durch Messung der Wellenlänge (Bestimmung der Resonanzlänge eines induktiv angekoppelten Lechersystems). Der maximale Fehler dieser Messung liegt unter 0,3%[1]). L ist bei der benutzten Apparatur konstant und wird durch Rechnung aus der Thomsonformel:

$$\lambda = 2\pi\sqrt{L \cdot C_R}$$

bestimmt. Die Kapazität muß dann dem absoluten Wert nach bekannt sein. Darin liegt die Hauptschwierigkeit. Eichanschluß eines Kondensators an eine Normalkapazität dürfte bei 10^8 Hertz derzeit überhaupt noch undurchführbar sein. Andererseits erscheint die Übertragung einer Eichung mit Mittelfrequenz auf eine Frequenz von 10^8 Hertz ebenfalls bedenklich. Es wurde deshalb ein anderer Weg beschritten, und zwar wurde eine Kondensatoranordnung getroffen, die es gestattet, direkt aus den geometrischen Dimensionen die Kapazität mit großer Genauigkeit zu errechnen. Es ist dabei zu beachten, daß die Streukapazität entweder genau bekannt sein muß oder durch besondere Maßnahme in ihrem prozentualen Anteil unter 1% heruntergedrückt werden muß. Bei vorliegender Anordnung ist dies letztere erreicht durch eine Konstruktion nach Fig. 3. Der Kondensator besteht aus zwei kreisrunden Messingelektroden A und B von 1,5 cm Durchmesser. A trägt fest angekittet eine zylindrische Bernsteinhülse D, in welche die Elektrode B leicht beweglich eingeschliffen ist. Die Elektrode A wird durch eine nicht gezeichnete Mikrometerspindel mit einer Einstellgenauigkeit von mindestens $^1/_{10}$ mm verschoben. Der zwischen den Elektroden begrenzte zylindrische Raum wird ausgefüllt mit einem flüssigen Dielektrikum hoher DK (die zu untersuchende wässerige Lösung; s. weiter unten). Dadurch wird erreicht, daß die Streulinien der Kapazität nur Stoffe mit niedriger DK (Bernstein 2,5 und Luft 1) durchsetzen. Die Streukapazität, die an sich schon klein ist, wird dadurch noch weiter in ihrer prozentualen Beteiligung an der Gesamtkapazität verringert, so daß man die Kapazität mit sehr guter Genauigkeit allein aus den Dimensionen des Dilektrikums berechnen kann.

Die Induktivität des Schwingkreises besteht aus einem Drahtrechteck von 8×10 cm^2 Seitenlänge aus 3 mm starken Messingdraht. Als Stromindikator T (Fig. 3) dient ein Thermokreuz aus Kupfer-Konstantan von 30 μ Dicke, das auf ein Spiegelgalvanometer von $3 \cdot 10^{-4}$ mV/mm

[1]) Einzelheiten der Wellenlängenmessung s. E. May und H. Schaefer, l. c.

Empfindlichkeit arbeitet. Durch Eichung mit Nieder- und Mittelfrequenz wurde festgestellt, daß die Thermokraft des Thermokreuzes weit über den bei der Hochfrequenzmessung benutzten Bereich hinaus linear proportional dem Stromquadrat ist.

Der Durchführung der Messung steht noch eine weitere Schwierigkeit entgegen. Die Leitwerte der zu untersuchenden Lösungen sind so, daß eine Serienschaltung nach Fig. 1 nicht möglich ist, da dann die Dämpfung viel zu groß wäre. Man muß vielmehr den Flüssigkeitswiderstand unbekannter Absorption parallel zum Kondensator schalten (Fig. 4, links). Es ist aber die wirksame Dämpfung (der äquivalente Serienwiderstand R_s nach Fig. 1), die ein solcher Parallelwiderstand hervorruft, abhängig vom Verhältnis L/C.

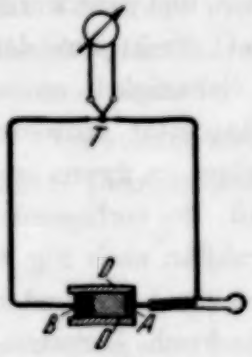


Fig. 3.

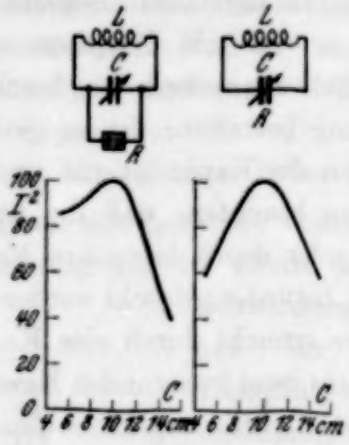


Fig. 4.

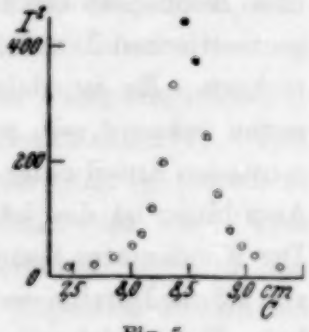


Fig. 5.

Dieser Quotient ändert sich nun dauernd bei Aufnahme der Resonanzkurve, da ja C verändert wird. Es ändert sich daher auch die wirksame Dämpfung dauernd, so daß sich eine vollständig unsymmetrische Resonanzkurve ergibt (Fig. 4, links), deren Auswertung nach ϑ und R nur sehr ungenau möglich ist.

Die wirksame Dämpfung eines Parallelwiderstandes, ausgedrückt als äquivalenter Serienwiderstand, ergibt sich zu

$$R_s = \frac{L}{R_p \cdot C}.$$

Daraus folgt, daß man, um konstantes R_s zu erhalten, R_p reziprok zu C verändern muß. Dies läßt sich in einfacher Weise so erreichen, daß man die wässerige Lösung, deren Absorption gemessen werden soll, direkt zum Dielektrikum des Kondensators macht (Fig. 4, rechts). Dann ist:

$$R_p = \varrho \cdot \frac{l}{q}; \quad C = \varepsilon \frac{q}{4\pi l}; \quad R_s = \frac{4\pi L}{\varrho \cdot \varepsilon}.$$

(l Elektrodenabstand, q Elektrodenfläche) R_s die wirksame Dämpfung, ist dadurch also unabhängig von C geworden. Die Resonanzkurve ist symmetrisch (Fig. 4, rechts). Die Symmetrie der Resonanzkurven unserer Apparatur zeigt das Meßbeispiel Fig. 5.

Die Ausführung der Messung gestaltet sich so, daß man zunächst mit einem hochisolierenden Dielektrikum (Leitfähigkeitswasser) die Dämpfung durch ungewollte Verluste bestimmt (Widerstand des Thermokreuzes und des Drahtrechtecks; Strahlungsverluste, Absorption in den Stützisolatoren usw.). In einer zweiten Messung bestimmt man sodann die Gesamtdämpfung mit der zu untersuchenden Flüssigkeit als Dielektrikum. Die Differenz beider Werte liefert die Absorption der Flüssigkeit allein.

Die Genauigkeit der Methode hängt in erster Linie von der genauen Bestimmung und Einhaltung des Kondensatorelektrodenabstandes ab. Man müßte hier, um die Methode voll ausnutzen zu können, eine Genauigkeit von $^1/_{100}$ mm fordern. Die Mikrometereinstellung unserer jetzigen Apparatur leistet das noch nicht; die maximale Breite der möglichen Fehler beträgt infolgedessen bisher noch 8%. Sehr wesentlich ist es, auf eine gute Oberflächenbeschaffenheit des die Induktivität bildenden Drahtes zu achten wegen des bei 10^8 Hertz sehr stark wirksamen Skineffektes. Die außerordentliche Genauigkeit, wie sie mit Nullmethoden (z. B. Nernstbrücke) erreichbar ist, läßt sich mit der vorliegenden Methode ihrer Natur nach nicht erzielen. Das liegt an der verhältnismäßig geringen Abhängigkeit der Resonanzkurvenbreite vom Dämpfungswiderstand. Immerhin dürfte sich bei sorgfältigstem Aufbau der Apparatur, vor allem des Kondensators, die Fehlergrenze noch auf die Hälfte des von uns erreichten erniedrigen lassen. Die stärkst leitende Flüssigkeit, die wir untersucht haben, hatte einen spezifischen Widerstand von 1200 Ohm · cm. Das entspricht bei den Abmessungen des Meßkreises einem wirksamen Dämpfungswiderstand von 40 Ohm. Für noch größere Leitfähigkeiten empfiehlt sich Abänderung der Dimensionen des Meßkreises.

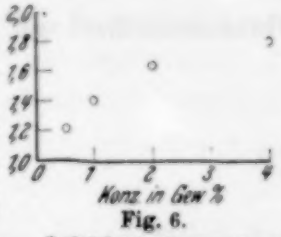


Fig. 6. Leitfähigkeitszunahme isoelektrischer Gelatine bei 10^8 Hz. Ordinate: Quotient Leitfähigkeit bei 10^8 Hz/Leitfähigkeit bei $5 \cdot 10^2$ Hz.

Die Methode wurde zunächst angewandt auf anorganische Elektrolytlösungen (K_2SO_4, NaCl, Leitungswasser). Es ergab sich innerhalb der Fehlerbreite Übereinstimmung des mit Mittelfrequenz (Tonsummer) in Brückenschaltung gemessenen Wertes und des Wertes bei 10^8 Hertz. Diese Übereinstimmung besteht nicht mehr bei kolloidalen organischen Lösungen. Eine besonders starke Leitfähigkeitszunahme zeigt Gelatine.

Hier steigt die Hochfrequenzleitfähigkeit mit steigender Konzentration sehr stark über die Niederfrequenzwerte an (Fig. 6). Bei 10%iger Lösung beträgt die Zunahme mehr als das Doppelte. Zur Deutung des Effektes sind weitere Versuche im Gange, welche die Wellenlängenabhängigkeit, sowie den Zusammenhang mit anderen Eigenschaften (Viskosität, p_H-Werte) klären sollen. Darüber, sowie über Meßergebnisse an anderen biologischen Substanzen und über die biologisch-kolloidphysikalische Seite des Problems überhaupt wird an anderem Orte berichtet werden.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dessauer, sowie Herrn Priv.-Doz. Dr. Rajewsky sage ich für vielfache Hilfe meinen verbindlichsten Dank. Ebenso danke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die mir die Durchführung der Untersuchung durch Gewährung eines Stipendiums ermöglicht hat.

Über die Radiometerkräfte in verdünnten Gasen[1]).

Von **G. Spiwak** in Moskau.

(Eingegangen am 20. Mai 1932.)

Es wird die Radiometerkraft zwischen zwei quadratischen Platten im verdünnten Gas in Abhängigkeit vom Plattenabstand streng berechnet. Das Gesetz der Abnahme dieser Kraft mit der Entfernung der Platten voneinander ergibt zunächst die Größe des „Randeffekts" in dem radiometrischen Manometer von Knudsen; ferner zeigt sich, daß bei großen Plattenabständen die Radiometerkraft dem Quadrat der Entfernung umgekehrt proportional abnimmt. Außerdem wird eine Berechnung mit Berücksichtigung des Akkommodationskoeffizienten durchgeführt und die Ergebnisse mit dem Experiment verglichen.

Aus der Betrachtung der Bewegung der Gasmoleküle zwischen zwei endlichen, quadratischen Platten von verschiedener Temperatur, die sich in einem verdünnten Gase befinden, ergibt sich für die Radiometerkraft auf die kältere Platte folgender Ausdruck:

$$K = \frac{1}{2}\, p_0 \gamma \left(\sqrt{\frac{T_1}{T_2}} - 1 \right), \tag{1}$$

wo K die Abstoßungskraft pro 1 cm² der kalten Platte, p_0 der Druck des Gases in Dyn/cm², T_1 und T_2 die absoluten Temperaturen der heißen bzw. der kalten Platte bedeuten und γ gleich

$$\gamma = \frac{1}{\pi} \left[\frac{2\left(1 + \frac{d^2}{b^2}\right) b^2 - d^2}{b^2 \sqrt{1 + \frac{d^2}{b^2}}} - \frac{d}{b} \right] \operatorname{arctg} \frac{b}{d} \tag{2}$$

ist, wo γ von den Dimensionen b der Platten und von der Entfernung d zwischen ihnen abhängt. Die Formel (1) unterscheidet sich von der bekannten Formel von Knudsen[2]) für die Größe der Radiometerkraft

---

[1]) Auszug aus gleichnamiger Arbeit, die ausführlicher in der Phys. ZS. der Sowjetunion nächstens erscheint.

[2]) M. Knudsen, Ann. d. Phys. **32**, 809, 1910.

zwischen unendlichen Platten nur durch den Faktor γ, der sich zwischen Null und 1 ändert, wie man das z. B. aus der Tabelle 1 für $b = 0{,}5$ cm ersieht.

Tabelle 1.

d	γ	d	γ
0,05	0,889	0,5	0,280
0,1	0,787	1,0	0,101
0,2	0,624	2,0	0,029
0,3	0,467	5,0	0,005

Nach dieser Tabelle beträgt die Korrektur wegen der Endlichkeit der Platten z. B. 11% (bei $d = 0{,}05$ cm, d. h. wenn die Kantenlänge der Platten zehnmal so groß ist als der Abstand zwischen ihnen).

Bei großen (relativ zu b) d-Werten erhalten wir aus (1) und (2) für die Abstoßungskraft, die auf die ganze kalte Platte wirkt, den Ausdruck:

$$K_1 = \frac{p_0 b^4}{\pi d^2}\left(\sqrt{\frac{T_1}{T_2}} - 1\right). \tag{3}$$

Neuerdings hat Martin[1]) bei Untersuchung der Radiometerkraft zwischen quadratischen Platten das Gesetz der quadratischen Abnahme abgeleitet, aber mit einem anderen als in der vorliegenden Arbeit (Ausdruck 3) angegebenen numerischen Koeffizienten. Dieser Autor hat auch Messungen mit $b = 0{,}2$ cm durchgeführt. In der Tabelle 2 werden die experimentellen Ergebnisse mit den berechneten verglichen. Die Zahlen der letzten Kolonne stimmen mit dem Experiment wesentlich besser als die von Martin berechneten überein.

Tabelle 2.

Nr.	d cm	Gemessen	T_2	Berechnet nach Martin	Berechnet aus (3)
1	0,546	$10{,}6 \cdot 10^{-5}$	291	$8{,}23 \cdot 10^{-5}$	$10{,}18 \cdot 10^{-5}$
2	0,568	$9{,}87 \cdot 10^{-5}$	291	$7{,}61 \cdot 10^{-5}$	$9{,}65 \cdot 10^{-5}$
3	0,650	—	290	—	$7{,}35 \cdot 10^{-5}$
4	0,764	$5{,}75 \cdot 10^{-5}$	291	$4{,}2 \cdot 10^{-5}$	$5{,}32 \cdot 10^{-5}$
5	0,820	$5{,}79 \cdot 10^{-5}$	290	$3{,}66 \cdot 10^{-5}$	$4{,}62 \cdot 10^{-5}$

Berücksichtigt man noch den Umstand, daß die Moleküle die Temperatur der Wand nicht annehmen und bei verschiedenen Plattenabständen verschiedene Wahrscheinlichkeiten zwischen den Platten zu pendeln haben,

[1]) A. E. Martin, Phil. Mag. **9**, 97, 1930 (Tabelle 2, S. 123).

oder aus dem Außen- in den Innenraum zwischen denselben kommen, so findet man den Ausdruck:

$$K = \frac{p_0}{2\sqrt{T_2}}\left[(1-w^2)\gamma\sum_{i=0}^{\infty} w^{2i}\sqrt{\vartheta_1 - \frac{(1-a)^{2i+2}}{2-a}(T_1-T_2)}\right.$$
$$\left. + \frac{1-w^2}{w}\sum_{i=1}^{\infty} w^{2i}\sqrt{\vartheta_2 - \frac{(1-a)^{2i+1}}{2-a}(T_1-T_2)} - \sqrt{T_2}\,(w+\gamma)\right], \quad (4)$$

wo w die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül von der einen Platte zu der anderen übergeht, a den Akkommodationskoeffizienten von Knudsen, ϑ_1 und ϑ_2 Funktionen der Temperaturen der heißen und kalten Platten und des Akkommodationskoeffizienten bedeuten. Bei $a = 1$ resultiert aus (4) die einfache Formel (1).

Moskau, Forschungsinstitut für Physik der I. Staatsuniversität.

Paralipomena zur Glaskette Habers.

Von **Joh. Zirkler** in St. Pölten, Österreich.

(Eingegangen am 18. Mai 1932.)

In der ZS. f. phys. Chem. (A) 155, Heft 1, wurde über elektromotorische Kräfte an der Glasmembran berichtet, die bei völlig symmetrischem äußeren Aufbau der Glaskette Habers auftreten.

Da ich leider meine Versuche noch nicht fortsetzen und abschließen konnte, möchte ich eine Erklärungsmöglichkeit für jenes Phänomen wie folgt zur Diskussion stellen:

Die Devitrifikation der äußeren und inneren Schichten einer Glasmembran wird eine verschiedene sein schon deshalb, weil die Abkühlungsgeschwindigkeit nach dem Blasen der Kugel differieren wird; es treten deshalb Spannungen in der Membran auf, die als Zug- oder Druckkräfte das Phänomen als piezoelektrisches bedingen.

Diese Auffassung dürfte mit neueren Anschauungen über die Natur des Glases insofern nicht im Widerspruch stehen, als man sich heute im Glase die Materie als im kristallinen Urzustand befindlich denkt. — Daß auch für ein akutes Problem Versuche an der Glaskette von Interesse sein können, illustriert vielleicht folgender Vorschlag:

Stellt man sich eine Glasmembran mit Cs- bzw. Rb-Gehalt her und spricht dieselbe, wie durchaus zu erwarten, auf Cs- bzw. Rb-Ionen an, so kann man in der Anordnung:

$$\mathrm{Hg\,Hg\,Cl\,0{,}3\,}n\mathrm{\,Cs\,Cl\,0{,}3\,}n\mathrm{\,Cs\,Cl} \;\overset{\text{Glas-}}{\underset{\text{Cs-Membran}}{|||||}}\; 0{,}001\,n\mathrm{\,Cs\,Cl\,0{,}001\,}n\mathrm{\,Cs\,Cl\,Hg\,Cl\,Hg}$$

diffusionsfrei elektromotorische Kräfte messen; ein Vergleich derselben mit den aus der Nernstschen Formel unter Berücksichtigung der *wahren* aus der Leitfähigkeit abgeleiteten Ionenkonzentration[1]) sich ergebenden kann eventuell als Prüfstein für Nernsts Theorie der Assoziation starker Elektrolyte mit verwendet werden.

St. Pölten, Österreich, 15. Mai 1932.

---

[1]) ZS. f. Phys. **69**, 515, 1931.

Über den Ausbrennvorgang der im Vakuum geglühten Drähte. III.[1])

Von **Leopold Prásnik** in Budapest.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1932.)

Es wird versucht, die Wirkung der Wärmeleitung bei den Rechnungen der früheren Mitteilungen[1]) näherungsweise zu bestimmen.

§ 1. Differentialgleichung für die Temperaturverteilung. Sei δl die Elementarlänge des im Vakuum bei konstanter Spannung geglühten Drahtes, r sein Durchmesser an dieser Stelle, so treten hier folgende Energien auf:

a) Die eingeführte elektrische Energie (J = Stromstärke, V = Spannung, $\varrho = \varrho_0 T^\eta$ = spezifischer Widerstand):

$$\delta W_1 = J\,\delta V = J^2 \frac{\varrho_0 T^\eta}{r^2 \pi}\,\delta l; \tag{1_1}$$

b) die durch die innere Wärmeleitung hingeführte Energie (k = Wärmeleitungskoeffizient):

$$\delta W_2 = \frac{d}{dl}\left(k \frac{dT}{dl}\right) r^2 \pi\,\delta l \approx k r^2 \pi \frac{d^2 T}{dl^2}\,\delta l, \tag{1_2}$$

da wir auf die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitung[2]) in den folgenden Näherungsrechnungen verzichten wollen;

c) die ausgestrahlte Energie [$w = w(T) = c T^4$ = Oberflächendichte der Gesamtstrahlung]:

$$\delta W_3 = -2 r \pi w \delta l = -2 r \pi c T^4 \delta l. \tag{1_3}$$

Wir wollen auf die äußere Wärmeleitung (Abkühlung an den Enden) verzichten, so daß nach dem Energiesatz gelten soll:

$$\frac{J^2 \varrho_0 T^\eta}{r^2 \pi} + k r^2 \pi \frac{d^2 T}{dl^2} - 2 r \pi c T^4 = 0. \tag{1}$$

Die Drahttemperatur wollen wir in die Form schreiben:

$$T = T_m (1 + \tau), \tag{2}$$

T_m = mittlere Temperatur des Drahtes. Wir nehmen noch an, daß $\tau \ll 1$ ist, so daß bei einem Potenzieren von T ihre binomische Reihe von dem

---

[1]) Erster und zweiter Teil: ZS. f. Phys. **72**, 86—94, 1931; **75**, 417—420, 1932.

[2]) k hängt nur sehr schwach von der Temperatur ab. Nach den Messungen von Forsythe und Worthing ändert es sich beispielsweise bei W in dem Temperaturbereich von 2000 bis 2500° K von 1,11 bis 1,21, d. h. nicht einmal um 10%.

dritten Glied an abgebrochen werden darf; d. h.

$$T^n = T_m^n (1 + n\tau). \tag{2a}$$

Wir können in diesem Falle die Gleichung (1) wie folgt schreiben:

$$\frac{d^2\tau}{dl^2} = \frac{1}{a}[f(r)\tau + g(r)], \tag{3}$$

wo a eine Konstante mit der Dimension einer Länge ist:

$$a = \frac{k T_m}{2 w_m}. \tag{4}$$

$w_m = c T_m^4$ = mittlere Oberflächendichte der Gesamtstrahlung, und

$$f(r) = \frac{1}{r}\left[\varepsilon - \eta\left(\frac{r_m}{r}\right)^3\right]; \quad g(r) = \frac{1}{r}\left[1 - \left(\frac{r_m}{r}\right)^3\right] \tag{5a u. 5b}$$

sind; r_m ist der mittlere Durchmesser des Drahtes; $r = r(l)$.

§ 2. Näherungsbestimmung der maximalen Temperatur an der Fehlerstelle. Habe der Draht in der Umgebung von l_0 eine Fehlerstelle (siehe Fig. 1) mit der Länge $2l_1$ und dem Durchmesser $2r_0$. Sei außerdem die Einschnürung des Drahtes links und rechts von l_0 symmetrisch und die Funktion $r = r(l)$ in der Nähe von l_0 stetig und differenzierbar. In diesem Falle kann r mit einer Potenzreihe von $l - l_0/l_1$ ausgedrückt werden, welche keine Glieder mit ungeradem Exponenten hat.

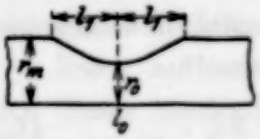


Fig. 1.

$$r = r(l) = r_0 + r_2\left(\frac{l - l_0}{l_1}\right)^2 + r_4\left(\frac{l - l_0}{l_1}\right)^4 + r_6\left(\frac{l - l_0}{l_1}\right)^6 + \cdots, \tag{6}$$

wo die Koeffizienten r_{2n} der Nebenbedingung $r(l \pm l_1) = r_m$ Genüge leisten müssen; d. h.

$$\sum_{n=0}^{\infty} r_{2n} = r_m. \tag{6a}$$

Wir wollen auch $f(r)$ und $g(r)$ in gleicher Form ausgedrückt denken:

$$f(r) = f_0 + f_2\left(\frac{l - l_0}{l_1}\right)^2 + f_4\left(\frac{l - l_0}{l_1}\right)^4 + \cdots, \tag{7}$$

$$g(r) = g_0 + g_2\left(\frac{l - l_0}{l_1}\right)^2 + g_4\left(\frac{l - l_0}{l_1}\right)^4 + \cdots \tag{8}$$

mit den Grenzbedingungen:

$$\sum_{n=0}^{\infty} f_{2n} = \frac{1}{r_m}(\varepsilon - \eta), \tag{7a}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} g_{2n} = 0, \tag{8a}$$

wo

$$f_0 = f(r_0) = \frac{1}{r_0}\left[\varepsilon - \eta\left(\frac{r_m}{r_0}\right)^3\right];$$

und

$$g_0 = g(r_0) = \frac{1}{r_0}\left[1 - \left(\frac{r_m}{r_0}\right)^3\right]. \qquad (7\,\text{b u. } 8\,\text{b})$$

In diesem Falle kann man auch τ in der Form erhalten:

$$\tau = \tau(l) = \tau_0 + \tau_2\left(\frac{l-l_0}{l_1}\right)^2 + \tau_4\left(\frac{l-l_0}{l_1}\right)^4 + \tau_6\left(\frac{l-l_0}{l_1}\right)^6 + \cdots \qquad (9)$$

mit den Nebenbedingungen[1]):

$$\tau(l_0 + l_1) = \sum_{n=0}^{\infty} \tau_{2n} = 0 \qquad (9\,\text{a})$$

und

$$\tau_2 < 0 \qquad (9\,\text{b})$$

(die letztere, da τ bei l_0 ein Maximum hat).

Durch Einsetzen der Gleichungen (6) bis (9) in die Gleichung (3) erhalten wir durch das Gleichsetzen der Koeffizienten von $\left(\frac{l-l_0}{l_1}\right)^{2n}$ auf den beiden Seiten der Gleichung (3) folgende Rekursionsformel zur Berechnung der Koeffizienten in der Potenzreihenentwicklung (9) von τ:

$$\tau_{2n+2} = \frac{\sum_{k=0}^{n} f_{2k}\tau_{2n-2k} + g_{2n}}{a(2n+2)(2n+1)}\, l_1^2. \qquad (10)$$

Beispielsweise:

$$\tau_2 = l_1^2\,\frac{f_0\tau_0 + g_0}{2a}; \quad \tau_4 = l_1^2\,\frac{f_2\tau_0 + f_0\tau_2 + g_2}{4\cdot 3a} \text{ usw.}$$

Man kann also, wenn nur τ_0 bekannt ist, die Koeffizienten der Potenzreihe (9) sukzessiv berechnen und dadurch die Temperaturverteilung in der Umgebung von l_0 bestimmen.

Zur Bestimmung von τ_0 dient die Nebenbedingung (9a).

Man erhält z. B. in Annäherung, wenn man auf die höheren Potenzen als $\left(\frac{l-l_0}{l_1}\right)^4$ in (9) verzichtet, für τ_0 die Gleichung

$$\tau_0 = -\frac{g_0}{\frac{2a}{l_1^2} + f_0} = -\frac{\chi(1-\chi^3)}{\frac{2a}{\lambda_1 r_m} + \chi(\varepsilon - \eta\chi^3)}, \qquad (11)$$

---

[1]) Streng genommen gilt Gleichung (9a) nicht, da die Temperatur an den Grenzen der Fehlerstelle noch höher als die mittlere Drahttemperatur ist.

wo $\chi = r_m/r_0$ und $\lambda_1 = l_1/r_m$; und für die Temperaturverteilung:

$$\tau = -\frac{g_0}{\frac{2a}{l_1^2} + f_0}\left[1 - \left(\frac{l - l_0}{l_1}\right)^2\right].$$

In die Gleichung (11), welche nur eine erste Näherung ist, geht die Form der Fehlerstelle überhaupt nicht ein; τ_0 ist hier durch die Länge ($2\lambda_1$) und Größe (χ) der Fehlerstelle schon bestimmt.

Die genauere Bestimmung von τ_0 und der Temperaturverteilung erfordert — ziemlich komplizierte — Rechnungen. In der nächsten Näherung,

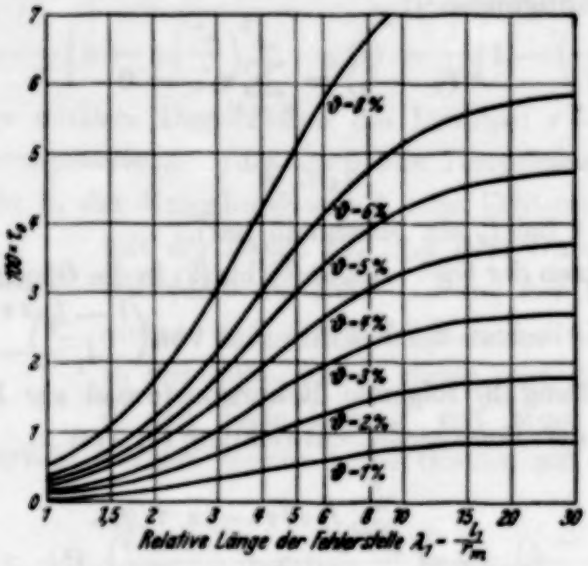


Fig. 2.

Relative maximale Temperaturerhöhung an der Fehlerstelle für den mittleren Drahtradius $r_m = 1$ cm und für die verschiedenen Drahtfehler: $\vartheta = 100\,\frac{r_m - r_0}{r_m}$.

wenn die Gleichung (9a) von τ_6 an abgebrochen wird, ergibt sich beispielsweise für τ_0:

$$\tau_{0\,II} = -\frac{g_0 + \frac{1}{3!}g_2 + \frac{l_1^2}{12a}g_0 f_0}{\frac{2a}{l^2} + f_0 + \frac{1}{3!}f_2 + \frac{l_1^2}{12a}f_0^2} \qquad (11')$$

§ 3. Anwendung auf Drähte aus Wolfram. Als Beispiel zur Anwendung der vorigen Rechnungen wollen wir die Drähte aus W wählen. Für die Konstanten nehmen wir — wie in den früheren Arbeiten — folgende: $\varepsilon = 4{,}62$; $\eta = 1{,}200$; $k = 1{,}20$ Watt cm^{-1} Grad^{-1}.

Die Rechnungen beziehen sich auf die Drahttemperatur von 2400° K, in welchem Falle nach den Messungen von W. E. Forsythe und

A. G. Worthing[1]) $w_m = 55{,}8$ Watt cm^{-2} ist, so daß die Konstante a [siehe Gleichung (4)] den Wert 25,806 cm hat.

Wir haben für die Drahtstärken $r = 1$ und 0,001 cm die Werte von τ_0 mit Hilfe der Gleichung (11) berechnet und geben diese durch die Fig. 2 und 3 an.

§ 4. Berechnung des „effektiven" Drahtdurchmessers der Fehlerstelle. Betrachtet man das Verhältnis r_m/r_0 für eine von 1 nur wenig abweichende Zahl, sei außerdem noch $\tau_0 \ll 1$, so daß die entsprechenden binomischen

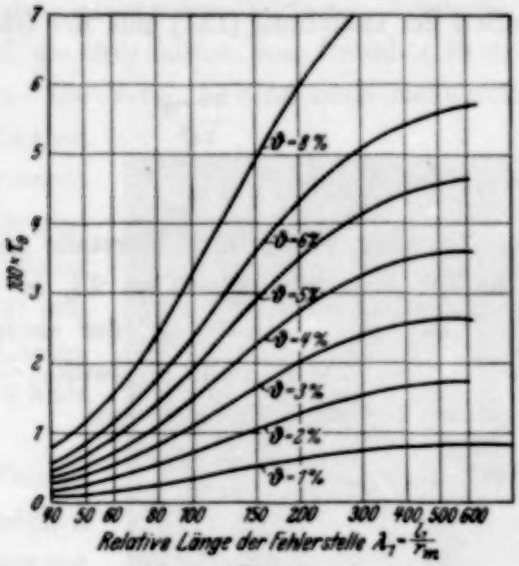


Fig. 3.

Relative maximale Temperaturerhöhung an der Fehlerstelle für den mittleren Drahtradius $r = 0{,}001$ cm und die verschiedenen Drahtfehler $\vartheta = 100\,\frac{r_m - r_0}{r_m}$.

Reihen von dem dritten Glied an abgebrochen werden dürfen, so kann man aus Gleichung (11) für das Verhältnis T_0/T_m (T_0 = maximale Temperatur der Fehlerstelle bei l_0) folgende Gleichung schreiben:

$$\frac{T_0}{T_m} = 1 + \tau_0 = \left(\frac{r_m}{r_0}\right)^{\frac{3}{\varepsilon - \eta + \frac{2a}{\lambda_1^2 r_m}}} \tag{12'}$$

und daraus:

$$\frac{r_m}{r_0} = \left(\frac{T_0}{T_m}\right)^{\frac{2a}{3\lambda_1^2 r_m} + \frac{\varepsilon - \eta}{3}}. \tag{12}$$

[1]) W. E. Forsythe u. A. G. Worthing, Astrophys. Journ. **61**, 146—185, 1925.

Diese Gleichung (12) geht für $\lambda_1 = \infty$, wenn man also auf die Wirkung der Wärmeleitung verzichten darf, in die Gleichung (7) des ersten Teils über, so daß die Gleichung (12) auch in diesem Falle das richtige Resultat liefert.

Bezeichnen wir mit r_{eff} den Radius, bei dem ohne Berücksichtigung der Wärmeleitung (d. h. für $\lambda_1 \gg 1$) die gleiche maximale Temperatur eintreten würde, so gilt für ihn nach der Gleichung (7) des ersten Teils:

$$\frac{r_m}{r_{eff}} = \left(\frac{T_0}{T_m}\right)^{\frac{\varepsilon - \eta}{3}}. \tag{12''}$$

Durch Gegenüberstellen der Gleichung (12'') mit der Gleichung (12) erhält man:

$$r_{eff} = r_0 \left(\frac{T_0}{T_m}\right)^{\frac{2\,a\,r_m}{3\,l_1^2}}. \tag{13}$$

r_{eff} ist der Zahlenwert, welcher bei einer Fehlerstelle mit dem minimalen Durchmesser $2\,r_0$ und der Einschnürungslänge $2\,l_1$ in die übrigen Gleichungen der vorigen Mitteilungen anstatt r_0 (oder nach der dortigen Bezeichnung ϱ_a) einzusetzen ist, um — näherungsweise — auch den Effekt der inneren Wärmeleitung mit zu berücksichtigen.

Budapest, Mai 1932.

Röntgenographische Untersuchungen über die Rolle des Kristallwassers in Zeolithen.

Von **B. Lengyel** in Budapest.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Mai 1932.)

Die Verteilung des Wassers und der aufgenommenen fremden Stoffe in Zeolithen wurde durch Röntgenaufnahmen untersucht.

Im vorigen Jahre unternahm Verfasser Versuche, um die Rolle des Kristallwassers und die Aufnahme von fremden Stoffen in entwässerten Zeolithen zu klären. Die Versuche sind noch nicht zum vollständigen Abschluß gekommen, da aber kürzlich M. G. Evans[1]) über denselben Gegenstand eine Abhandlung veröffentlichte, fühlt sich Verfasser veranlaßt, seine bisherigen Resultate kurz mitzuteilen.

Fig. 1. Debyeaufnahme an natürlichem Chabasit.

Seit längerer Zeit ist bekannt, daß es möglich ist, das Kristallwasser aus den Zeolithen teilweise oder gänzlich zu entfernen, ohne daß dabei der Kristall einen Zusammensturz erleidet. Die entwässerten Kristalle sind sogar imstande, das Wasser, oder statt dessen andere Gase, oder Flüssigkeiten aufzunehmen. Die Aufnahme fremder Stoffe wurde von Friedel[2]) und Grandjean[3]) und in neuerer Zeit von Seeliger[4]) untersucht. Die Röntgenanalyse wurde zuerst von Vegard und Schjelderup[5]) angewandt. Aus dem optischen Verhalten der Kristalle schloß Grandjean, daß die absorbierte Substanz im Kristall ein Gitter bildet. Seeliger dagegen hielt

[1]) M. G. Evans, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 97, 1932.
[2]) G. Friedel, Bull. Soc. Min. **19**, 14, 1896; **22**, 5, 1899.
[3]) F. Grandjean, ebenda **33**, 5, 1910; C. R. **149**, 866, 1909.
[4]) R. Seeliger, Phys. ZS. **22**, 563, 1921.
[5]) L. Vegard u. H. Schjelderup, Ann. d. Phys. **54**, 146, 1917.

es für wahrscheinlich, daß der Kristall wie ein Schwamm absorbiere. Vegard und Schjelderup sind zu folgender Auffassung gekommen: „Das Wasser geht auch bei Chabasit als notwendiger Bestandteil des Kristallgitters ein. In den Kristallelementen, die das Wasser abgegeben haben, ist das Gleichgewicht zerstört, und die Atome der wasserfreien Bestandteile können ihre Lage nicht mehr aufrecht erhalten. Das Gitter stürzt zusammen und neue Kristallgebilde entstehen, die aber die ursprüngliche Orientierung der Netzebenen nicht beibehalten können". Evans schreibt: „Vegard and Schejlderup suggested that the water molecules played no important part in the actual structure of chabasit, and that the water could be removed without fundamentally altering the skeleton of the unit cell."

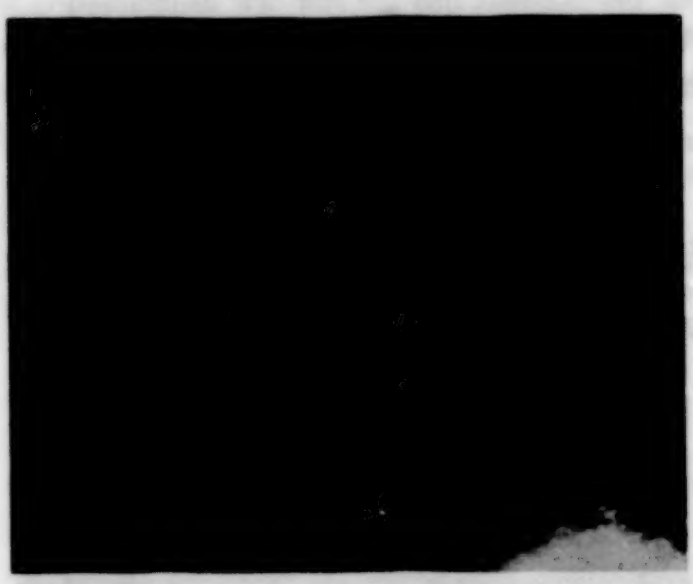


Fig. 2. Debyeaufnahme an entwässertem Chabasit.

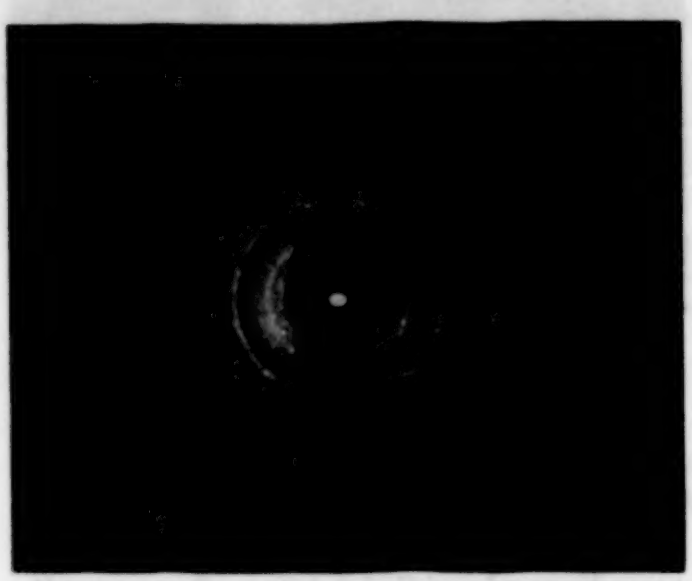


Fig. 3. Debyeaufnahme an mit Hg gesättigtem Chabasit.

Ich habe die Frage zuerst röntgenographisch in Angriff genommen. Es wurden an Chabasit Debyeaufnahmen gemacht, und zwar an natürlichen, an bei 300° entwässerten und schließlich an mit Quecksilber gesättigten Kristallen. Die Sättigung mit Hg geschah bei der Siedetemperatur des Hg ungefähr $^1/_2$ Stunde lang. Das Präparat enthielt ungefähr 16% Hg.

Zwischen diesen drei Aufnahmen besteht, wie aus den Fig. 1 bis 3 ersichtlich ist, kein wesentlicher Unterschied. In der Aufnahme mit Hg

ist der Schleier vielleicht etwas dunkler als bei den anderen. Neue Linien treten nicht auf, obwohl das Hg ein Element von so hoher Ordnungszahl ($Z = 80$) ist, daß seine Reflexionen neben denen des Chabasits stark hervortreten müßten. Der Chabasitbestandteil mit der höchsten Ordnungszahl ist Ca ($Z = 20$). Das Hg hat also viermal so großes Reflexionsvermögen. Evans benutzte bei seinen Versuchen NH_3 statt Hg und fand ebensowenig neue Linien. Der Versuch mit Hg ist aber wegen der hohen Ordnungszahl des Hg überzeugender. Das Ausbleiben der Hg-Reflexionen kann nur so erklärt werden, daß das Hg im Kristall nicht gitterartig verteilt ist. Da aber die Drehkristallmethode viel empfindlicher ist, als die Debyesche, versuchte ich auch Drehkristallaufnahmen herzustellen. Der Versuch hatte bisher nur teilweise Erfolg, da die Aufnahme an dem mit Hg gesättigten Kristall noch nicht gelang. Um einen Vergleich zwischen den Aufnahmen zu ermöglichen, wurde der Kristall ohne Änderung seiner justierten Orientierung in der Kammer entwässert. Es wurde ein kleiner elektrischer Ofen gebaut (6 bis 7 cm hoch, 4 cm äußerer Durchmesser), der in die Kammer von oben eingesetzt, und wieder herausgenommen werden konnte, die Tempe-

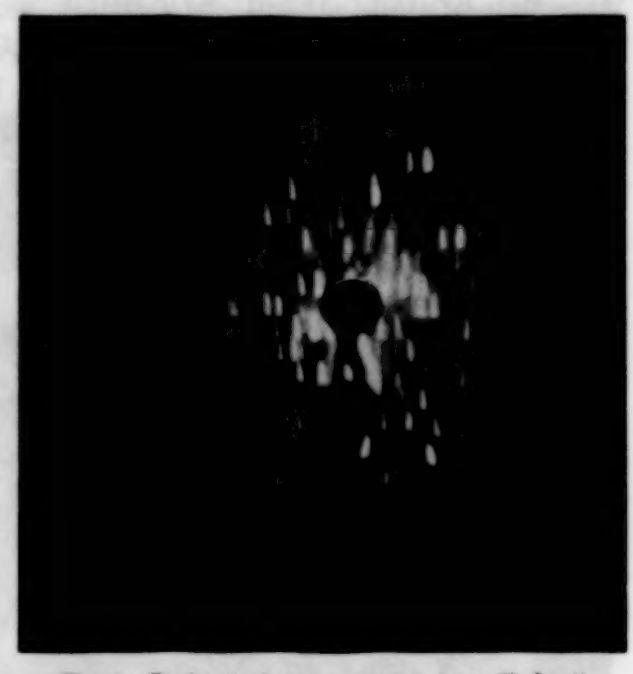


Fig. 4. Drehaufnahme an natürlichem Chabasit.

Fig. 5. Drehaufnahme an entwässertem Chabasit.

ratur wurde mit einem, von oben eingesteckten Thermometer gemessen. So wurden nur zwei Aufnahmen gemacht, vom natürlichen und vom bei 300° entwässerten Kristall. Damit der Kristall aus der ihn umgebenden Luft kein Wasser aufnehme, wurde in die Kammer P_2O_5 in drei Gefäßen eingebracht. Die zwei Aufnahmen unterscheiden sich in Betreff der Lage und auch der relativen Intensität der Linien nicht (Fig. 4 und 5). Dasselbe wurde von Vegard und Schjelderup nach der Braggschen Methode beobachtet. Während im allgemeinen Kristalle derselben Verbindung mit verschiedenem Wassergehalt verschiedene Kristallstruktur zeigen, gibt dagegen hier der entwässerte Kristall dasselbe Röntgenogramm, was nur dann möglich ist, wenn sich die Struktur nicht geändert hat. Gegen diese Überlegung kann die folgende Einwendung gemacht werden. Da das Wasser nicht vollständig ausgetrieben wurde, können sich im Kristall Teile in ihrem ursprünglichen wasserhaltigen Zustand befinden und es kann angenommen werden, daß diese die mit den ursprünglichen übereinstimmenden Reflexionen verursachen, und die Gitterteile, denen das Wasser entzogen ist, umkristallisieren. Dieser Einwand kann aus folgenden zwei Gründen nicht bestehen. Zwar sind die bisherigen Versuche nur bis 300° ausgeführt, jedoch verliert das Chabasit bei dieser Temperatur 15,5 bis 16% seines ursprünglichen Gewichtes. Der vollständige Wassergehalt des Kristalls ist ungefähr 22%. Der Kristall verliert also rund 70% seines Wassergehaltes, es hätte sich also der Kristall zu 70% umkristallisieren müssen. Bei einem solchen Verhältnis der ursprünglichen und der umkristallisierten Teile können die Reflexionen des alten Kristallgebäudes nicht überwiegen. Auch müßten bei einer tatsächlich auftretenden Umkristallisation die Reflexionen der neu entstandenen Kristalle (wahrscheinlich Debyesche Ringe) auftreten, was nie beobachtet wurde. Mein nächstes Ziel ist, diese Versuche bei höherer Temperatur zu wiederholen und nachzusehen, ob nicht da eine Umkristallisation eintritt.

Fig. 6. Entwässertes Chabasit in Glycerin.

Ich benutzte auch die mikroskopische Beobachtung zur Untersuchung der Wasseraufnahme entwässerter Chabasitkristalle. Die Kristalle wurden in einem Tropfen ausgekochten Glycerins auf das Objektglas gesetzt und unter 50- bis 150maliger Vergrößerung beobachtet. Beim Zuführen von Wasser schien der Kristall wie lebendig. Gut sichtbare dunkle Flecke wanderten im Kristall, und an der Oberfläche bildeten sich zahlreiche kleine Luftblasen. Eine ganz beträchtliche Luftmenge wurde aus einem kleinen Kristall befreit. Bei diesen Versuchen tritt der Mechanismus der Absorption auffallend hervor. Es ist gut sichtbar, wie die absorbierende Flüssigkeit die feinen Spalten des Sorbenten durchdringt. Bei der Verfertigung der Mikrophotographien (Fig. 6 bis 8) wurde kein Wasser zugeleitet, um die Erscheinung so zu verlangsamen, daß eine ungefähr 2 Sekunden dauernde Exposition möglich sei.

Fig. 7. Entwässertes Chabasit in Glycerin.

Fig. 8. Entwässertes Chabasit in Glycerin.
Die Aufnahmen (Fig. 6, 7, 8) erfolgten von 10 zu 10 Minuten.

Es gibt aber auch noch andere Erfahrungen, die gegen die gitterartige Verteilung des Wassers und der aufgenommenen Stoffe sprechen.

1. Nach Grandjean werden von Zeolithen — unter anderen — auch organische Verbindungen, z. B. Alkohol aufgenommen. Die Moleküle des Alkohols [$C_2H_5(OH)$] sind viel größer als die des Wassers, so können die des ersteren den Raum des letzteren nicht erfüllen.

2. Friedels Versuche zeigen, daß der Wassergehalt der Zeolithe eine Funktion nicht nur der Temperatur, sondern auch der Tension der sie umgebenden Luft ist. Bei 200° C ruft eine Änderung der Tension um 2 mm Hg eine 0,25%ige Gewichtszunahme, oder -abnahme hervor. Die bisherigen Versuche anderer Autoren ergaben immer, daß die Wasserabgabe mit steigender Temperatur nicht stufenmäßig, sondern kontinuierlich, also wesentlich anders als bei gewöhnlichen Verbindungen vor sich geht. Wenn das Wasser ein Bestandteil des Gitters wäre, so wäre eine minimale Energie erforderlich, um eine Molekel Wasser aus dem Gitter zu entfernen, wenn dann diese Energie als Wärmemenge dem Kristall zugeführt wird, so muß aus allen Elementarzellen eine Molekel austreten, bevor die Temperatur höher steigt. Das ist hier nicht der Fall.

Zusammenfassung. Die ausgeführten röntgenographischen und mikroskopischen Versuche des Verfassers und die von anderen Autoren beobachteten Tatsachen lassen beinahe eindeutig folgern, daß der Wassergehalt in den Zeolithen einen wesentlich anderen Charakter hat als bei anderen Verbindungen; in letzteren ist Wasser im Gitter gebunden, in den ersteren dagegen nicht. Der von verschiedenen Autoren beobachtete Spannungszustand ist wahrscheinlich für die optischen Anomalien der entwässerten Kristalle verantwortlich.

Die Röntgenaufnahmen sind in dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule, die Mikrophotographien in dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Budapest ausgeführt worden. Den Leitern dieser Institute, Herrn Prof. B. Pogány und Herrn Prof. P. Mauritz, bin ich für die Überlassung der Apparate zum besten Dank verpflichtet. Herrn Dr. N. Vermes danke ich für seine wertvollen chemischen Ratschläge.

Bemerkung.

Die in Bd. 76, Heft 3/4 dieser Zeitschrift im Auszug erschienene Arbeit von Herbert Meyer: Vergütungsuntersuchungen an der Zink—Aluminium-Legierung von der Zusammensetzung Al_2Zn_3[1]) wurde in vollem Umfang veröffentlicht in „Forschungsarbeiten über Metallkunde und Röntgenmetallographie", herausgegeben von Maximilian Frhr. v. Schwarz, 2. Folge. München u. Leipzig, Verlag Fritz und Joseph Vogelrieder.

[1]) ZS. f. Phys. **76**, 268, 1932.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Physikalisch-radioaktive Abteilung.)

Atomzertrümmerungsversuche an Aluminium und Stickstoff[1]).

Von **E. Steudel** in Berlin-Dahlem.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juni 1932.)

Es werden die Reichweiten der durch Polonium-α-Strahlen aus Aluminium und Stickstoff ausgelösten Zertrümmerungsprotonen untersucht. Außerdem werden für Aluminium die Anregungsbedingungen der Protonengruppen näher geprüft.

Die Frage der Energiebilanz bei der künstlichen Zertrümmerung ist von verschiedenen Gesichtspunkten aus von großer Bedeutung. Sie wurde zum ersten Male geprüft in einer Arbeit von Rutherford und Chadwick[2]), wobei die Verfasser auf Grund mehr qualitativer Messungen an Aluminium die Möglichkeit diskutierten, daß trotz definierter Energie der zertrümmernden α-Strahlen die herausgeworfenen Protonen über ein kontinuierliches Energiespektrum verteilt sind. Diese Annahme hat sich in der Folge nicht bestätigt. Bothe und Fränz[3]) konnten bei Untersuchungen am Bor zum ersten Male zeigen, daß die Reichweite der Zertrümmerungsprotonen keine kontinuierliche Verteilung aufweist, sondern deutlich verschiedene Gruppen. Dieser mehr qualitative Befund wurde später von den beiden Forschern quantitativ verfolgt[4]). Inzwischen ergaben Messungen von Pose[5]), daß sich scharf getrennte diskrete Gruppen der Zertrümmerungsprotonen beim Aluminium finden. Chadwick, Constable und Pollard[6]) dehnten die Versuche noch auf eine Reihe weiterer Elemente aus und zeigten, daß auch Stickstoff, Fluor und Phosphor eine oder mehrere diskrete Reichweiten der Zertrümmerungsprotonen aufweisen.

Neben der Existenz der Reichweitegruppen bei einem zertrümmerbaren Element ist weiter die Frage nach den Anregungsbedingungen der einzelnen

---

[1]) Berliner Dissertation 1932.

[2]) E. Rutherford u. J. Chadwick, Proc. Cambridge Phil. Soc. **25**, 186, 1928.

[3]) W. Bothe u. H. Fränz, ZS. f. Phys. **49**, 1, 1928.

[4]) H. Fränz, ebenda **63**, 370; W. Bothe, ebenda S. 381.

[5]) H. Pose, Phys. ZS. **30**, 780, 1930; Naturwissenschaften **18**, 666, 1930.

[6]) J. Chadwick, J. E. R. Constable u. E. C. Pollard, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 463, 1931.

Gruppen von großer Bedeutung. Während dieses Problem für Bor durch Bothe und Fränz (l. c.) behandelt wurde, untersuchte Pose[1]) in dieser Hinsicht Aluminium.

Die nachstehenden Untersuchungen waren unternommen worden, um ebenfalls die Frage der Energiebilanz bei Zertrümmerungsprozessen an Aluminium zu prüfen. Durch die zuletzt zitierte Arbeit von Pose wurde die Frage einer Resonanzanregung stark in den Vordergrund gerückt, und es wurden daher auch Anregungsversuche mit α-Teilchen verschiedener Energie ausgeführt.

Versuchsanordnung. Die Apparatur wurde mehrmals umkonstruiert, bis sie die in den definitiven Versuchen benutzte Form erhielt. Es erwies sich als zweckmäßig, sie ganz aus Messing anzufertigen und sie zum Evakuieren in eine Glasglocke einzubauen. Die Glasglocke konnte leicht

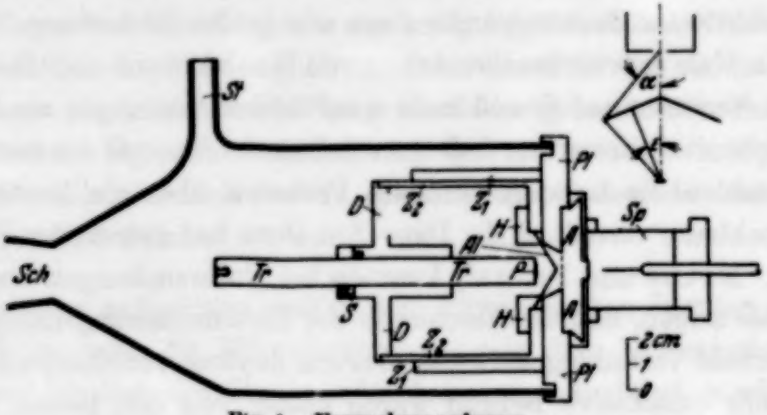


Fig. 1. Versuchsanordnung.

entfernt und so Änderungen vorgenommen werden, ohne die Geometrie der Anordnung zu stören. Die Fig. 1 gibt die Versuchsanordnung im einzelnen wieder:

Ein Hohlzylinder aus Messing Z_1 war auf einer massiven, kreisförmigen Platte *Pl* befestigt, die in der Mitte eine konische Bohrung besaß. In Z_1 war ein zweiter Hohlzylinder Z_2 eingepaßt. Die eine Seite von Z_2 war durch eine Platte mit einer Öffnung von 30 mm Durchmesser abgedeckt, die direkt auf der Platte *Pl* auflag. Die andere Seite war durch einen verschraubbaren Deckel *D* verschlossen. Dieser enthielt eine Bohrung und eine Führung für den Präparatenträger *Tr*, durch die der Träger, nachdem er durch einen angeschraubten Messingstab verlängert war, durch den Schliff *Sch* hindurch in die Apparatur eingesetzt werden konnte. Die

[1]) H. Pose, ZS. f. Phys. **64**, 1, 1931.

Stellung des Präparates P war durch den Stellring S festgelegt, der noch einen Zapfen enthielt.

In die erwähnte 30 mm weite Öffnung wurde, getragen von dem Messinghalter H, die zu zertrümmernde Aluminiumfolie Al in Form eines Kegelmantels eingesetzt, so daß sie in die konische Bohrung der Platte Pl hineinragte. Somit war die Zertrümmerungsfolie fest verbunden mit dem Hohlzylinder Z_2 und konnte daher zugleich mit diesem leicht herausgenommen und ebenso gut reproduzierbar wieder eingesetzt werden.

Die konische Bohrung der Platte Pl war durch eine Kupferfolie von 5 cm Luftäquivalent luftdicht verschlossen. In der Fig. 1 ist sie gestrichelt gezeichnet. Unmittelbar vor die Kupferverschlußfolie, also außerhalb des evakuierten Raumes, konnten in den Zwischenraum A Folienhalter eingeführt werden, welche die Absorptionsfolien trugen. Diese waren aus 20 μ-Aluminiumfolien zusammengestellt, deren Luftäquivalent, wie auch das der anderen Folien, durch Wilsonaufnahmen bestimmt wurde. Es betrug 3,4 cm. Sämtliche Luftäquivalente sind auf 15° C und 760 mm Druck bezogen.

Hinter den Folienhalter war dann koaxial mit der übrigen Apparatur ein Geigerscher Spitzenzähler Sp eingebaut. Sein 5 mm weites Fenster war durch eine Aluminiumfolie von 2,5 cm Luftäquivalent verschlossen, wie auch das ganze Zählergehäuse aus Aluminium bestand. Es war ein Rohr von 0,3 mm Wandstärke. Die Platinspitze war 7 mm von der Stirnwand entfernt. Um die Wirkungen etwaiger β- und γ-Strahlen möglichst herabzusetzen, wurde im Zähler ein Luftdruck von 38 mm hergestellt[1]). Dieser kleine Druck im Zähler sowie die Verwendung von Aluminium als Wandmaterial trugen vermutlich dazu bei, daß der natürliche Resteffekt bis auf 8 bis 10 Ausschläge pro Stunde herabgedrückt werden konnte. Die Entfernung des Zählerfensters von der Kupferverschlußfolie betrug 9 mm. Über den Stutzen St konnte der Versuchsraum auf Hochvakuum ausgepumpt werden.

Die Impulse des Zählers wirkten nach Verstärken durch zwei Röhren auf ein polarisiertes Relais, das seinerseits einen Schreiber betätigte, der auf einem Papierstreifen Marken einzeichnete. Parallel dazu lag ein Telephonzähler, der ebenfalls die Teilchenzahl abzulesen gestattete. Die Streifenregistrierung hat den Vorzug, die stündliche Verteilung der Ausschläge und ein eventuelles Versagen der Anordnung sofort erkennen zu lassen. Zur dauernden Kontrolle wurde parallel zum Ableitungswiderstand in bekannter Weise ein Einfadenelektrometer gelegt.

[1]) N. Riehl, ZS. f. Phys. **46**, 478, 1928.

Die zu zertrümmernde Folie hatte bei den definitiven Versuchen ein Luftäquivalent von nur 5,2 mm, um die Verwaschung der Reichweite der primären α-Strahlen innerhalb enger Grenzen zu halten. Die Kegelgestalt bietet den Vorteil gegenüber einer planen Folie, daß bei gleichem ausgenutztem Raumwinkel der vom Präparat emittierten α-Strahlen der Einfallswinkel in die Folie kleiner ausfällt.

Die Abmessungen des Kegels und die daraus folgenden Winkelbedingungen waren bei den verschiedenen Versuchsreihen je nach dem verfolgten Zweck verschieden. Sie sollen jeweils an den entsprechenden Stellen angegeben werden.

Der Einfallswinkel ε der α-Strahlen auf die Aluminiumfolie und der Winkel α, unter dem die H-Strahlen die Absorptionsfolien durchlaufen können, sind hier folgendermaßen definiert (Fig. 1a):

ε ist der von der Mitte des Präparates gerechnete, maximale Einfallwinkel gegen die Normale der Aluminiumfolie.

α ist der maximale Winkel, unter dem die Aluminiumfolie von der Mitte des Zählerfensters aus erscheint. Da im vorliegenden Fall die Zertrümmerungsfolie groß ist gegen die Zähleröffnung, ist dieser Winkel maßgebend für die Schrägheit des Durchganges der H-Strahlen durch die Absorptionsfolien.

Als α-Strahlenquelle diente ein Poloniumpräparat, das nach der Methode von Erbacher[1]) auf einer Platinkreisscheibe von 5 mm Durchmesser niedergeschlagen war. Seine Stärke betrug im günstigsten Falle etwa 11 mg Radiumäquivalent. Es enthielt nur etwa $^1/_{1000}$ $^0/_{00}$ Verunreinigungen durch RaD und RaE.

Ausführung der Versuche. Der Spitzenzähler mit positiver Gehäusespannung zählt bekanntlich nicht nur α-Teilchen oder Protonen, sondern spricht auch auf β- und γ-Strahlen an. Obwohl Polonium als Quelle benutzt wurde, muß man doch mit Störungen durch diese Strahlen rechnen, da stets das Präparat noch eine Spur von RaD und Ra E enthält. Außerdem sendet Polonium nach Untersuchungen von Bothe[2]) selbst eine schwache γ-Strahlung aus. Schließlich wird durch die α-Strahlung auch eine Röntgenstrahlung in der Aluminium- und in der Kupferfolie angeregt[3]), während die α-Teilchen selbst natürlich nicht in den Zähler gelangen konnten, da sie

---

[1]) O. Erbacher, ZS. f. phys. Chem. (A) **156**, 142, 1931. Herrn Dr. Erbacher möchte ich auch an dieser Stelle für die Herstellung der besonders reinen Präparate herzlich danken.

[2]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **66**, 307, 1930.

[3]) W. Bothe u. H. Fränz, l. c. und ZS. f. Phys. **52**, 466, 1929.

sich in der Kupferverschlußfolie totliefen. Die charakteristische Aluminiumstrahlung wird in den Kupferfolien absorbiert, während die Kupferstrahlung merkbar bleibt und berücksichtigt werden muß.

Um auf alle diese Nebeneffekte zu korrigieren, wurde folgendermaßen verfahren: Es wurde zu jeder Reichweite- oder Anregungskurve der *H*-Strahlen eine Korrektionskurve aufgenommen. Dazu wurde der Aluminiumkegel entfernt, das Präparat aber in seiner Stellung gelassen, und die Punkte unter denselben Bedingungen, d. h. mit denselben Absorptionsfolien wie vorher, noch einmal gemessen. Die Differenz der Kurven mit und ohne Aluminiumkegel gibt den Effekt der Zertrümmerungsprotonen.

Nun ist aber bei der Aufnahme der Korrektionskurve noch folgendes zu beachten: Die α-Teilchen haben beim Durchlaufen des Aluminiumkegels (wegen des schrägen Durchganges) etwas mehr als 5,2 mm ihrer Reichweite eingebüßt, bevor sie auf die Kupferverschlußfolie auftreffen. Entfernt man also für die Korrektionskurve den Aluminiumkegel, so wird man dafür sorgen müssen, daß die α-Teilchen entsprechend abgebremst werden, um die gleichen Verhältnisse wie mit Aluminiumfolie zu erhalten. Dies wurde dadurch erreicht, daß in den Raum zwischen Präparat und Kupferverschlußfolie Kohlensäure zum Abbremsen der α-Strahlen eingelassen wurde. Diese gibt keine Zertrümmerungsprotonen, wie aus vielen Versuchen anderer Autoren hervorgeht und auch in unseren Versuchen wieder zum Ausdruck kommt. Da Kohlensäure die α-Strahlen des Polonium 1,5 mal so stark bremst wie Luft, wurde der Druck zu 290 mm gewählt[1]). Um den Wassergehalt der Kohlensäure zu beseitigen, wurde sie durch eine Kältemischung hindurch eingeleitet. Wenn man die α-Teilchen nicht auf diese Weise abbremste, so lagen die Werte der Korrektionskurve merklich höher. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die ungebremsten α-Strahlen mehr Röntgenstrahlung anregen als die verlangsamten, wie ja schon Bothe und Fränz gezeigt haben (l. c.). In Fig. 2 sind solche Korrektionskurven bei verschiedenen Kohlensäuredrucken wiedergegeben. Die oberste Kurve ist mit ungebremsten α-Teilchen, also im Vakuum, erhalten, die mittlere bei 458 mm, die unterste bei 758 mm Druck. Bei größeren Absorptionsdicken laufen alle Kurven zusammen, weil sich hier offenbar nunmehr die γ-Strahlung des Präparats bemerkbar macht, denn die natürlichen Ausschläge des Zählers waren, wie schon angegeben, noch erheblich geringer.

---

[1]) Das entspricht 5,7 mm Verkürzung der Reichweite, entsprechend dem etwas schrägen Durchgang durch die Aluminiumfolie.

Da, wie die Fig. 2 zeigt, mit zunehmendem Kohlensäuredruck die Intensität des Korrektionseffektes abnimmt, kann man daraus schließen, daß die Kohlensäure in dem betrachteten Absorptionsbereich keine nachweisbaren Zertrümmerungsprotonen liefert.

Die Reichweitekurven der Protonen aus Aluminium. Zunächst sei kurz über Vorversuche berichtet, die in einer anderen, aber prinzipiell ähnlichen Apparatur ausgeführt wurden. Die Aluminiumzertrümmerungsfolie hatte hierbei ein Luftäquivalent von 17 mm. Auch bei diesem Versuch war ihr schon eine Kegelgestalt gegeben, wobei jedoch die Spitze des Kegels durch einen kleinen Messingkegel abgedeckt war. Dadurch konnten keine in Richtung der primären α-Strahlen ausgelösten Protonen in den Zähler gelangen, sondern nur solche, die mindestens einen Winkel von 15° mit der Richtung der sie auslösenden α-Strahlen bildeten. Der Winkel ε betrug 22°, der Winkel α: 26,2°. Bevor die α-Teilchen die Aluminiumfolie erreichten, passierten sie in diesem Vorversuch eine 1 μ dicke Nickelfolie, die ihre Reichweite auf 3,55 cm herabsetzte. Infolge des teilweise schrägen Durchganges durch diese Folie waren die primären α-Strahlen etwas inhomogen. Die Methode der Korrektion war noch nicht so einwandfrei wie bei den Hauptversuchen, da der Nulleffekt nur durch Abdecken des Präparates durch ein 0,5 mm dickes Messingblech bestimmt wurde.

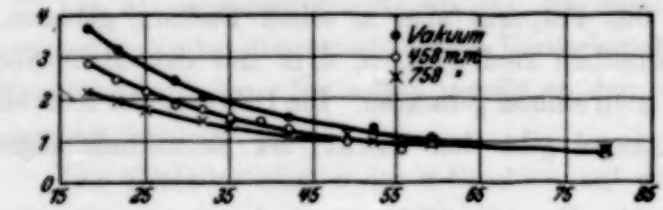


Fig. 2.
Korrektionskurven für verschiedene Kohlensäuredrucke.

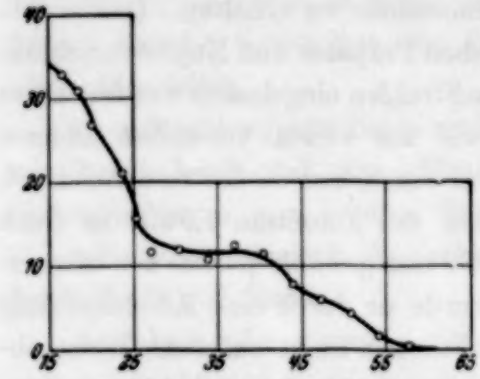


Fig. 3. Absorptionskurven der Protonen aus Aluminium. Al-Folie, 17 mm Luftäquivalent.

Die erhaltene Absorptionskurve zeigt Fig. 3. Die Abszisse gibt das Luftäquivalent der in den Gang der Protonen geschalteten Absorber in Zentimeter an, während als Ordinate die Teilchenzahl pro Stunde aufgetragen ist. Man erkennt mindestens drei verschiedene Gruppen mit Reichweiten von etwa 27, 46 und 57 cm. Es scheint sich in dem ersten Abfall noch eine weitere Gruppe von etwa 22 cm anzudeuten. Das Auflösungsvermögen dieser Versuchsanordnung reicht aber nicht aus, um sie sicherzustellen. Da, wie erwähnt, die Protonen die unter dem Winkel Null

gegen die Richtung der α-Strahlen austreten, abgedeckt waren, kann dadurch eine gewisse Verkürzung aller *H*-Strahlreichweiten bedingt sein.

Nachdem diese mehr qualitativen Versuche die Existenz mehrerer Reichweitegruppen, wie sie zuerst von Pose (l. c.) aufgefunden waren, bestätigt hatten, wurden definitive Versuche mit der oben beschriebenen Apparatur ausgeführt. Die Zertrümmerungsfolie hatte hierbei, wie erwähnt, ein Luftäquivalent von 5,2 mm. Der Winkel ε betrug 37°, Winkel α 32°. Die Höhe des Kegels war 5,8 mm, seine Basis hatte einen Durchmesser von 20 mm. Das verwendete Poloniumpräparat hatte eine Anfangsstärke von etwa 11 mg.

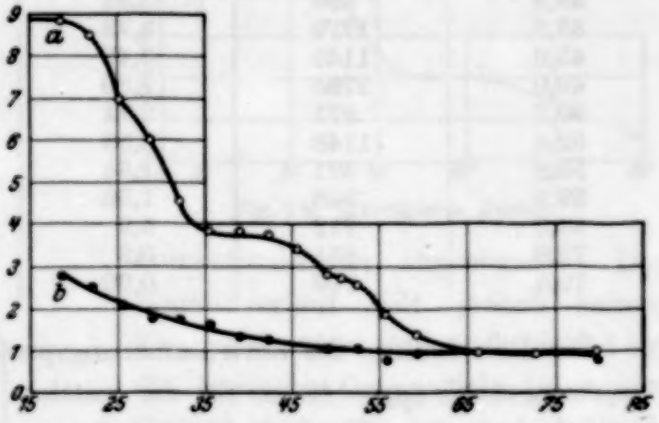


Fig. 4.
a) Absorptionskurve der Protonen aus Aluminium. Al-Folie, 5,2 mm Luftäquivalent.
b) Zugehörige Korrektionskurve.

Die Meßresultate sind in Fig. 4 wiedergegeben, und zwar in Kurve *a* die mit Aluminiumfolie gemessenen Werte, während Kurve *b* die zugehörige Korrektionskurve nach Entfernen des Aluminiumkegels darstellt. Die Abszisse gibt wieder die durchlaufene Absorptionsdicke in Zentimeter Luft, die Ordinate die Teilchenzahl pro Minute. Die zu diesen Kurven gehörigen Zahlen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

In den Spalten II und IV sind die Anzahlen der gezählten Teilchen wiedergegeben, welche ein Maß für die statistischen Fehler darstellen.

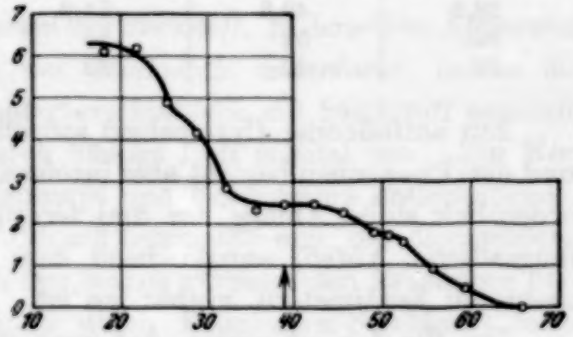


Fig. 5. Korrigierte Absorptionskurve.

Schon die unkorrigierte Kurve *a* der Fig. 4 läßt wieder das Vorhandensein mehrerer Gruppen erkennen. Diese kommen noch deutlicher heraus, wenn man die Differenz der beiden Kurven *a* und *b* bildet, d. h. wenn man auf die Nebeneffekte korrigiert. Die dadurch erhaltene Kurve ist in Fig. 5 wiedergegeben.

Tabelle 1.

I Absorption in cm Luft	II Al-Kurve. Gezählte Teilchenzahl	III Al-Kurve. H-Teilchen pro Minute	IV CO_2-Kurve. Gezählte Teilchenzahl	V CO_2-Kurve. Teilchen pro Minute
18,4	1747	8,87	2715	2,78
21,8	1199	8,58	2054	2,51
25,2	1438	7,0	1662	2,12
28,6	802	6,01	439	1,79
32,0	1202	4,57	1582	1,76
35,4	1762	3,85	1847	1,61
38,8	396	3,84	578	1,38
42,2	1779	3,72	1502	1,28
45,6	1145	3,42	—	—
49,0	2785	2,80	641	1,07
50,7	871	2,71	—	—
52,4	1148	2,53	413	1,04
55,8	421	1,84	—	—
59,2	548	1,36	1095	0,98
66,0	712	0,9	—	—
72,8	551	0,9	—	—
79,6	709	0,99	508	0,8

Die Reichweiten der Zertrümmerungsprotonen ergeben sich zu 33 cm für die erste Gruppe, 49 cm für die mittlere und 63 cm für die längste. Außerdem deutet sich auch hier wieder im ersten Abfall eine kürzeste Gruppe an. Die drei angegebenen Gruppen sind in guter Übereinstimmung mit den Werten, welche Pose sowie Chadwick, Constable und Pollard gefunden haben, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Erste Gruppe cm	Mittlere Gruppe cm	Längste Gruppe cm	
28,5	49,6	61,2	Pose
32	52	65	Chadwick, Constable, Pollard
33	49	63	Steudel

Ein auffallender Unterschied zwischen den hier erhaltenen Resultaten und den Poseschen besteht aber insofern, als die Poseschen Kurven außerordentlich steile Abfälle der drei Gruppen zeigen, während hier ein viel langsamerer Abfall, entsprechend dem zu erwartenden Streugebiet von mehreren Zentimetern, vorhanden ist.

Die Fig. 5 zeigt weiter, daß auch die erste Gruppe, die vielleicht aus zwei Teilgruppen besteht (s. auch Anmerkung am Schluß der Arbeit), eine definierte und nicht eine kontinuierlich verteilte Reichweite aufweist, wie dies auch schon von Pose (l. c.) angegeben worden ist. Um zu entscheiden, ob dieses Niveau erhalten bleibt, wenn man zu noch geringeren Absorptionen übergeht, wurden die Protonen bis zu Reichweiten von 8,4 cm

herunter untersucht, und natürlich auch die Korrektionskurve bis in dieses Gebiet hinein aufgenommen. Dies zeigt die Fig. 6a. Man sieht, daß beide Kurven sehr stark ansteigen[1]), was durch die natürlichen *H*-Strahlen und die oben erwähnte Röntgenstrahlung verursacht ist. So wird die anzubringende Korrektur sehr groß und daher streuen auch in der korrigierten Kurve die Anfangswerte stark (Fig. 6b; es wurde die ausgeglichene Kohlensäure-

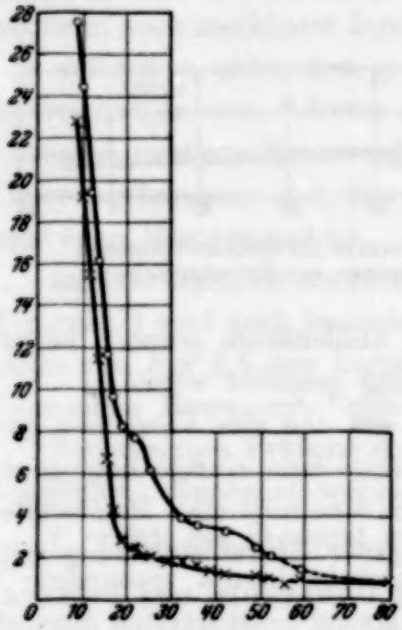


Fig. 6a. Absorptionskurve der Protonen aus Aluminium mit Korrektionskurve in das Gebiet kleinerer Absorptionen verfolgt.

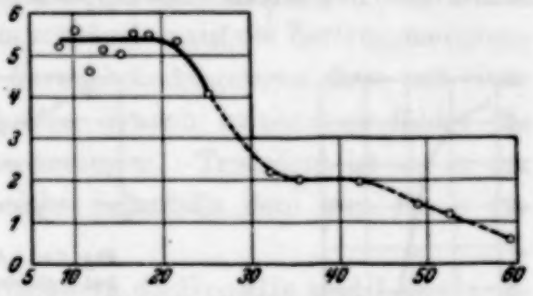


Fig. 6b. Korrigierte Kurve.

korrektionskurve abgezogen). Der Kurvenverlauf läßt jedoch keinen Zweifel darüber, daß auch bis 8,4 cm die kürzeste Gruppe als homogene Gruppe vorhanden ist, und daß zwischen 8,4 und 20 cm keine weitere kürzere Gruppe mehr auftritt. Da jenseits von 20 cm nur einzelne Punkte gemessen wurden, ist der Verlauf in diesem Gebiet nur gestrichelt eingezeichnet.

Die Reichweitekurven der Protonen aus Stickstoff. In derselben Apparatur wurde auch die Zertrümmerung des Stickstoffs untersucht, indem der Raum zwischen Präparat und Kupferverschlußfolie mit Stickstoff angefüllt wurde, der zwecks Trocknung durch flüssige Luft geleitet war. Zur Korrektion wurde der Stickstoff abgepumpt und Kohlensäure entsprechenden Druckes eingelassen. Der Stickstoffdruck betrug 695 mm, der dazugehörige Kohlensäuredruck 458 mm. Nach den bereits vorliegenden Messungen über die Zertrümmerung des Stickstoffs durch Polonium-α-Strahlen[2]) fallen

[1]) Bei Sekundärabsorption von 18,4 cm wurde als Absorber eine Cu-Folie verwendet, die für Absorptionen größer als 18,4 cm stets beibehalten wurde. Bei den obigen Messungen für kleinere Absorptionen wurde diese Cu-Folie entfernt und durch Aluminiumfolien verschiedenen Luftäquivalents ersetzt.

[2]) W. Bothe u. H. Fränz, ZS. f. Phys. **49**, 1, 1928; J. Chadwick, J. E. R. Constable u. E. C. Pollard, l. c.

hier die Zertrümmerungsprotonen in das Gebiet der durch die α-Strahlen erzeugten natürlichen *H*-Strahlen. Es wurden daher wegen des Einflusses der natürlichen *H*-Strahlen vier Meßreihen mit Stickstoff derart ausgeführt, daß im allgemeinen nach jeder Stickstoffmessung eine Kohlensäurekurve aufgenommen wurde. In einem Falle wurde die Stickstoffmessung zwischen zwei Kohlensäuremessungen eingeschlossen. Natürlich wurde nach Entfernen des Stickstoffs die Apparatur einige Stunden auf Hochvakuum

Fig. 7a. Absorptionskurve der Protonen aus Stickstoff (korrigiert).

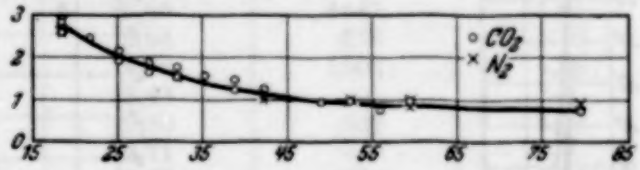


Fig. 7b. Absorptionskurve für Stickstoffprotonen bei größeren Absorptionen mit Korrektionskurve.

ausgepumpt und mit Kohlensäure gespült, bevor die Kohlensäuremessung gemacht wurde.

Fig. 7a gibt die aus den vier Versuchen gemittelte Kurve. Sie zeigt eine einzige homogene Reichweitengruppe, die eine maximale Reichweite von 17,2 cm hat, in guter Übereinstimmung mit dem von Chadwick, Constable und Pollard gefundenen Verlauf.

Daß bei größeren Absorptionen keine Zertrümmerungsprotonen vom Stickstoff mehr auftreten, zeigt die Kurve der Fig. 7b, in der sowohl die Punkte der Kohlensäurekorrektionskurven als auch die mit Stickstofffüllung erhaltenen für Reichweiten von 18,4 bis 60 cm eingetragen sind. Man sieht: Kohlensäure- und Stickstoffpunkte liegen auf derselben Kurve.

Versuche zur Frage der Resonanz im Aluminium. Nach Pose (l. c.) soll bei der Zertrümmerung des Aluminiumkernes, und nach neueren Versuchen auch bei der des Fluors[1]) ein Resonanzprozeß wirksam sein, derart, daß bestimmte Reichweitegruppen nur von α-Teilchen ganz bestimmter Energie hervorgebracht werden. Pose gibt an, daß die Protonen der mittleren Gruppe bei der Zertrümmerung des Aluminiums *nur* von α-Strahlen von etwa 2,55 cm Reichweite erzeugt werden[2]). Außerdem soll auch die

[1]) H. Pose, ZS. f. Phys. **72**, 528, 1931.

[2]) Pose bezieht seine Reichweiten auf 0° C. Sie sind hier auf 15° umgerechnet angegeben.

längste Gruppe durch Resonanz angeregt sein und die scharfe Resonanzreichweite der sie erzeugenden α-Strahlen innerhalb des Gebietes von 3,27 bis 3,77 cm liegen.

Bevor die eigentlichen Resonanzversuche, die zur Prüfung dieses Befundes angestellt wurden, beschrieben werden, soll die in Fig. 5 dargestellte Kurve vom Standpunkt der Resonanz aus diskutiert werden.

Wegen des Luftäquivalents von 5,2 mm verlassen diejenigen α-Strahlen, welche in noch merkbarer Intensität am schrägsten auf die Zertrümmerungsfolie auftreffen, unter den gewählten Versuchsbedingungen diese mit einer Restreichweite von 3,3 cm; sie sind also danach keineswegs fähig, die Posesche mittlere Resonanzgruppe zu erzeugen. Trotzdem ist sie in der Kurve vorhanden, und dies widerspricht jedenfalls dem von Pose angegebenen Resonanzgebiet.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von de Broglie und Leprince-Ringuet[1]) wird auch besonders betont, daß bei Versuchen mit Aluminiumfolien von nur 2,5 mm Luftäquivalent die mittlere Gruppe entgegen den Poseschen Resonanzbefunden beobachtet wurde.

Zur direkten Prüfung der Resonanz wurde nun der folgende Versuch ausgeführt. Zunächst wurden die geometrischen Bedingungen verschärft:

1. wurde das Präparat sorgfältig gereinigt und auf eine kleinere Fläche (Durchmesser 3 mm) niedergeschlagen. Natürlich wurde das Präparat dadurch entsprechend schwächer. Seine Stärke betrug jetzt 2,3 mg. Aber seine Oberfläche war vollkommen unverschmutzt und blieb es auch während des Versuchs. Dieser Punkt ist deswegen wichtig, weil er die Sicherheit dafür gibt, daß die α-Teilchen die Quelle mit homogener Geschwindigkeit verlassen.

2. wurde der Kegel neu angefertigt und seine Basis um 2 mm verringert (von 20 mm auf 18 mm). Der Winkel α wurde somit etwas kleiner und betrug jetzt 30°, während ε durch Vergrößerung des Abstandes der Kegelbasis vom Präparat auf 22° herabgesetzt war. Die Aluminiumfolie des Kegels hatte wieder ein Luftäquivalent von 5,2 mm.

Mit dieser Anordnung wurde die Resonanz auf folgende Weise geprüft:

Bremst man die α-Strahlen, die auf den Aluminiumkegel treffen, verschieden stark ab, indem man den Raum zwischen Kegel und Präparat mit Kohlensäure verschiedenen Druckes füllt, so wird stets ein wechselndes Reichweitenintervall innerhalb der Aluminiumfolie vorhanden sein. Da die Folie mit ihrem Luftäquivalent von 5,2 mm relativ dünn war, ist dieses

[1]) M. de Broglie u. L. Leprince-Ringuet, C. R. **193**, 132, 1931.

Reichweitenintervall entsprechend klein. Es wird allerdings etwas erweitert dadurch, daß nicht alle α-Strahlen die gleiche Kohlensäurestrecke zu durchlaufen haben, bis sie die Zertrümmerungsfolie erreichen. Es ist aber zu übersehen, wie groß die dadurch bedingte Verwaschung der primären α-Reichweiten bei den verschiedenen Kohlensäuredrucken ausfällt. Dies sowohl wie ihr Einfluß soll nachher ausführlich diskutiert werden.

Man hat also ein Reichweitenintervall ΔR, welches zertrümmernd wirken kann, und dessen Größe noch von der Stärke der Abbremsung abhängt. Fällt ΔR zusammen mit einem Reichweitenintervall, in dem nach Pose Resonanz stattfinden sollte — z. B. mit dem Resonanzgebiet der längsten Gruppe,— so müßte die dieser Resonanzstelle zugehörige Gruppe, und nur diese erscheinen. Läßt man nun ΔR durch Wahl des Kohlensäuredruckes gerade zwischen die Resonanzstellen fallen, so dürften von keiner der beiden Resonanzgruppen Protonen auftreten. Schließlich kann man ΔR für die andere — die mittlere — Gruppe passend wählen, so daß man diese dann allein beobachten müßte.

Es genügt nun offenbar für diesen Versuch, die Messungen an *einem* Punkt der Absorptionskurve auszuführen. Dieser Punkt muß nur beide Gruppen, deren Resonanz geprüft werden soll, enthalten; d. h. sowohl Protonen der längsten als auch Protonen der mittleren Gruppe müssen bei dieser Absorption noch in ihrer vollen Intensität in den Zähler gelangen können. Außerdem dürfen natürlich keine Protonen der kürzesten Gruppe mehr auftreten, da diese ja durch keinen Resonanzprozeß hervorgebracht sein sollen. Diese Bedingungen erfüllen aber offenbar alle Punkte des mittleren Niveaus, und es wurde daher der beschriebene Versuch bei einer Absorption von 38,8 cm gemacht. Der zugehörige Punkt ist in der Fig. 5 durch ↑ gekennzeichnet. Es müssen allerdings auch die Protonen eine kleine Strecke in der Kohlensäure zurücklegen. Der dadurch verursachte Absorptionszuwachs betrug aber beim höchsten Druck nur 9 mm, so daß in diesem Fall die Sekundärabsorption 39,7 cm war, also ebenfalls auf dem Niveau lag.

Bei der gekennzeichneten Sekundärabsorption wurde also untersucht, wie sich die Zahl der Protonen als Funktion des Kohlensäuredruckes, d. h. als Funktion der α-Energie, ändert.

Das Resultat zeigt Fig. 8. Hier ist als Abszisse der bremsende Kohlensäuredruck aufgetragen, während die Ordinate wieder die Teilchenzahl pro Minute angibt. Wegen der geringen Intensität der meisten Meßpunkte und der damit verbundenen relativ großen anzubringenden Korrektion sind die statistischen Fehler größer als in den vorigen Versuchen. Die

mittleren Fehlergrenzen betragen bei den kleineren Drucken 10%, bei den übrigen 20%.

Tabelle 2[1]).

I Kohlensäure-druck	II Maximale eintretende Reichweite	III Minimale eintretende Reichweite	IV Maximale austretende Reichweite	V Minimale austretende Reichweite	VI Teilchen pro Minute
Vakuum	3,93	3,93	3,41	3,37	0,341
74 mm	3,76	3,74	3,24	3,18	0,287
127	3,63	3,60	3,11	3,04	0,272
200	3,46	3,42	2,94	2,86	0,236
(*)280	3,28	3,21	2,76	2,65	0,155
*290	3,25	3,19	2,73	2,63	0,124
*300	3,23	3,16	2,71	2,60	0,142
*315	3,20	3,12	2,68	2,56	0,096
325	3,17	3,10	2,65	2,54	0,100
336	3,15	3,07	2,63	2,51	0,120
**375	3,06	2,97	2,54	2,41	0,101
**425	2,94	2,84	2,42	2,28	0,076
**475	2,83	2,71	2,31	2,15	0,034
550	2,65	2,52	2,13	1,96	0,037

Die von Pose angegebenen Resonanzgruppen verlangen nun einen ganz anderen Verlauf der Kurve, als er in der Fig. 8 erscheint. Der Beweis dafür ergibt sich aus der Tabelle 2.

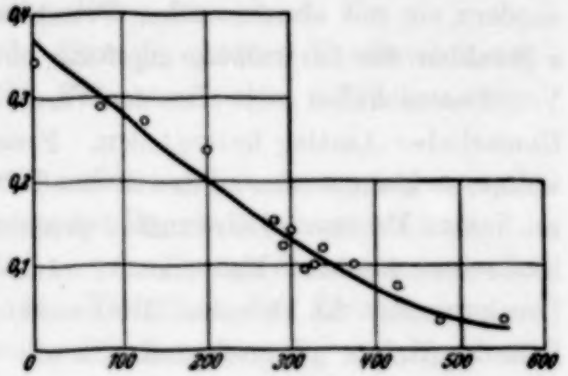


Fig. 8.
Abhängigkeit der beobachteten Protonenintensität von der Energie der zertrümmernden α-Strahlen bei einer Absorption von 38,8 cm Luft. Aufgetragen als Funktion des bremsenden Kohlensäuredruckes.

Hier gibt Spalte I den Kohlensäuredruck an, der zur Abbremsung verwandt wurde. In Spalte II sind die maximalen Reichweiten der in die Folie eintretenden α-Strahlen eingetragen, die noch mit merklicher Intensität vertreten sind. Diese α-Teilchen haben eine Strecke von 11,8 mm in der Kohlensäure durchlaufen. Die Spalte III gibt dagegen die Reichweiten der α-Strahlen, die die längsten Strecken in der Kohlensäure zurückgelegt haben und daher die am stärksten abgebremsten eintretenden Teilchen darstellen. Vernachlässigt sind lediglich die Randstrahlen, die etwa 10% der gesamten auf die

[1]) Die Angaben der Reichweiten in dieser Tabelle sind aus den gemessenen Kohlensäuredrucken berechnet. Es soll jedoch nicht behauptet werden, daß die Reichweiten bis auf Bruchteile von Millimeter genau eingegrenzt waren.

Folie auftreffenden α-Teilchen ausmachen und die wegen der ungünstigeren Lage des Kegelrandes zur Zähleröffnung einen noch kleineren Beitrag zum *H*-Strahleffekt liefern. Aus der Differenz der Spalte II und III erkennt man die Verwaschung der Reichweiten der eintretenden α-Strahlen. Spalte IV und V geben die entsprechenden Reichweiten für die austretenden α-Teilchen. Wenn also eine Reichweite *R* innerhalb des Intervalls: minimale Eintrittsreichweite — maximale Austrittsreichweite liegt (Spalte III und IV der Tabelle 2), so werden sicher praktisch *sämtliche* α-Teilchen, die auf die Aluminiumfolie treffen, diese Reichweite *R* in irgendeiner Tiefe der Folie annehmen.

So erkennt man, daß die Reichweite von 2,55 cm, welche nach Pose die mittlere Gruppe durch Resonanz erzeugen sollte, bei den in der Tabelle durch zwei Sternchen angedeuteten Drucken stets von *allen* α-Teilchen angenommen wird und diese mittlere Gruppe somit in ihrer vollen Intensität erscheinen müßte. In Wirklichkeit ist die Intensität sehr gering und steigt für die angegebenen Drucke mit abnehmendem Druck auf mehr als das Doppelte. Geht man nun zu geringeren Kohlensäuredrucken über, so müßte die Intensität absinken, da man jetzt in ein Gebiet kommt, in dem nicht mehr alle α-Teilchen diese Resonanzreichweite innerhalb der Folie erhalten, sondern ein mit abnehmendem Druck immer größer werdender Anteil der α-Strahlen die Zertrümmerungsfolie mit zu großen Reichweiten verläßt. Von diesem Abfall zeigt aber der Versuch nichts; im Gegenteil ist ein kontinuierlicher Anstieg festzustellen. Erniedrigt man den Kohlensäuredruck weiter, so kommt man zu den in der Tabelle 2 durch ein Sternchen gekennzeichneten Drucken. Hier müßten praktisch überhaupt keine Protonen mehr beobachtet werden. Man erkennt nämlich aus der Tabelle, daß bei diesen Drucken selbst die kleinsten Reichweiten, mit denen die α-Teilchen aus der Folie austreten, zu groß sind, um die mittlere Gruppe durch Resonanz anzuregen. Spalte II zeigt ferner, daß andererseits die maximalen Reichweiten der auffallenden α-Teilchen noch nicht ausreichen, um die längste Gruppe, deren Resonanzreichweite zwischen 3,27 und 3,77 cm liegen soll, zu erzeugen. Man erkennt aus der Fig. 8, daß ein solches Herabsinken der Intensität auf Null bei den angegebenen Drucken nicht beobachtet wurde, sondern im Gegenteil ein ständiges Weiteransteigen. Setzt man den Kohlensäuredruck noch weiter herab, so sind nach Pose die Protonen der längsten Gruppe zu erwarten. Das weitere kontinuierliche Ansteigen der Protonenzahl bis zum Drucke Null läßt sich aber mit einer scharfen Resonanz auch nicht vereinbaren. Denn in diesem Falle müßte, sobald die Resonanzreichweite von allen α-Teilchen angenommen wird, die maximale Intensität

erscheinen und konstant bleiben, außer man wollte die Resonanzbreite zu etwa 5 mm ansetzen, was eine Energieunschärfe des Kernniveaus von 12% bedeutete und außerdem mit den Poseschen Ausbeutezahlen nicht vereinbar wäre[1]).

Nimmt man vollends an, die mittlere Gruppe, welche bei den höheren Drucken entstehen sollte, sei so intensiv, wie dies aus den Poseschen Messungen hervorgeht, so müßten die durch zwei Sterne versehenen Punkte (Tabelle 2) in Fig. 8 noch höher liegen als der erste Kurvenpunkt für Vakuum, was natürlich erst recht dem Ergebnis des Versuches widerspricht.

Eine solche Intensität der mittleren Gruppe, welche die der längsten noch übertrifft, ist nach Fig. 5 nicht vorhanden. Auch de Broglie und Leprince-Ringuet (l. c.) und Chadwick, Constable und Pollard geben an, daß die mittlere Gruppe eine schwache Gruppe sei.

Fig. 9.
Dasselbe, wie Fig. 8, aufgetragen als Funktion der Reichweite der α-Strahlen.

Das Ergebnis des Resonanzversuches ist in Fig. 9 nochmals dargestellt, und zwar als Funktion der Reichweite der zertrümmernden α-Strahlen. Es sind hier als Abszisse die minimalen Reichweiten der eintretenden α-Teilchen aufgetragen, da diese die größten Reichweiten darstellen, die von *sämtlichen* auf die Folie treffenden α-Teilchen angenommen werden.

Fragt man sich nun, wie dieser Kurvenverlauf zu deuten ist, so ergibt sich als einfachste Deutung die auch von der Theorie bewiesene Abhängigkeit der Zertrümmerungswahrscheinlichkeit von der Energie der zertrümmernden α-Strahlen. Nach Gamow[2]) ist das Verhältnis der Zertrümmerungswahrscheinlichkeiten W_1/W_2 für zwei α-Strahlenergien E_{a_1} und E_{a_2} durch den Ausdruck gegeben:

$$\frac{W_1}{W_2} = e^{-\frac{4\pi^2 e^2 \sqrt{2 m_a}}{h} \cdot Z \left(\frac{1}{\sqrt{E a_1}} - \frac{1}{\sqrt{E a_2}} \right)},$$

wenn Z die Kernladungszahl des zertrümmerten Elementes, m_a die Masse des α-Teilchens, h die Plancksche Konstante und e die Elementarladung bedeutet. Der nach diesem Ausdruck zu erwartende Verlauf einer Kurve, die die Teilchenzahl der Zertrümmerungsprotonen in Abhängigkeit von der

---

[1]) F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 228, 1931.

[2]) N. Gamow, Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität. S. 127. Leipzig 1932.

Reichweite darstellt, entspricht durchaus der experimentellen Kurve der Fig. 9. Allerdings ist hierbei noch folgender Punkt zu beachten:

Da die Intensität eines Niveaupunktes der mittleren Gruppe als Funktion der α-Strahlenergie gemessen wurde, setzt sich die beobachtete Abnahme aus der Abnahme der mittleren und derjenigen der längsten zusammen. Nun zeigt aber eine Reihe von Versuchen über Atomzertrümmerung, z. B. für Stickstoff, daß die Reichweite der Protonen mit abnehmender Energie der zertrümmernden α-Strahlen abnimmt[1]. Da Stickstoff, wie auch hier wieder gezeigt, nur eine Gruppe von Zertrümmerungsprotonen besitzt, so liegen die Verhältnisse bei ihm besonders günstig, da hier sicher keine Komplikationen durch etwaige Resonanzprozesse auftreten können.

Daher muß die Abnahme der Intensität mit abnehmender α-Strahlenergie, wie sie in Fig. 9 dargestellt ist, dadurch noch vergrößert sein, daß die Protonen der mittleren Gruppe bei steigender Abbremsung wegen ihrer verkürzten Reichweite aus dem Beobachtungsgebiet herausrücken. Bei Resonanz dürfte eine solche Reichweiteverkürzung natürlich nicht auftreten. Trotzdem wurde sie noch in besonderen Versuchen festgestellt: für α-Strahlen, deren Eintrittsreichweite in die Aluminiumfolie zwischen 3 und 2,3 cm variierte, wurden zwei Gruppen von etwa 45 und 27 cm Reichweite gefunden, aber von so geringer Intensität, daß die Reichweiten nur mehr recht ungenau bestimmt werden konnten. Im Falle der Resonanz und der Richtigkeit der von Pose angegebenen Intensität der mittleren Gruppe hätte sich eine erheblich größere Intensität und keine Reichweiteverkürzung zeigen müssen.

Kurz erwähnt sei noch ein Versuch, der in derselben Weise wie der erste Resonanzversuch, aber in der früher beschriebenen, geometrisch nicht so günstigen Apparatur vorgenommen wurde. Hier war die festgehaltene Sekundärabsorption 32 cm. Trotz der bei größeren Kohlensäuredrucken auftretenden starken Verwaschung der Reichweiten der in die Aluminiumfolie eintretenden α-Strahlen spricht der Versuch gegen eine scharfe Resonanz. Wurde nämlich Kohlensäure von 184 mm Druck zur Abbremsung eingelassen, so zeigte sich eine deutliche Abnahme der Protonenzahl gegenüber der mit ungebremsten α-Teilchen beobachteten. Dies kann nach der Resonanzauffassung nur daher rühren, daß die Resonanzreichweite innerhalb des Verwaschungsgebietes der eintretenden α-Strahlen liegt. Dann müßten aber bei weiterer Abbremsung (Druck 448 mm) die Protonen verschwinden, da jenes Verwaschungsgebiet jetzt ausgeschlossen wird. Dies

[1]) E. Rutherford u. J. Chadwick, Phil. Mag. **42**, 809, 1921.

Verschwinden trat im Versuch nicht ein; allerdings könnte bei diesem letzten Kohlensäuredruck schon die mittlere Gruppe nach Pose schwach angeregt sein. Rührt aber die beobachtete Intensität von dieser her, so muß bei weiterer Abbremsung die Intensität wachsen, da dann noch mehr α-Teilchen die für sie richtige Resonanzreichweite innerhalb der Folie annehmen. Das Gegenteil war der Fall: die Intensität nahm stets ab mit abnehmender Reichweite der α-Strahlen. Der gleiche Versuch wurde auch noch bei einer Sekundärabsorption von 18,4 cm gemacht und zeigte ebenfalls eine kontinuierliche Abnahme der Protonenzahl mit abnehmender Energie der α-Strahlen.

Erwähnt sei noch die Gesamtausbeute. Sie betrug nach roher Schätzung bezogen auf 1 cm Luftäquivalent im Aluminium etwa sechs Protonen auf 10^7 α-Teilchen.

Anmerkung. Nach Abschluß dieser Arbeit erschien eine Abhandlung von Chadwick und Constable[1]), in welcher die Zertrümmerung des Aluminiums genau untersucht wurde. Die Autoren finden acht verschiedene Gruppen, sobald alle Reichweiten der α-Strahlen von 3,9 cm an wirksam sind. Vier von diesen Gruppen liegen in dem ersten Abfall (s. Fig. 5) und haben Reichweiten von 22, 26,5, 30,5 und 34 cm. Vier weitere Gruppen liegen in dem zweiten Abfall (Fig. 5) mit Reichweiten von 49, 55, 61 und 66 cm. Dieser Befund widerspricht im allgemeinen nicht unseren Messungen, da, wie Fig. 5 zeigt, unsere Kurven nicht genügend dicht mit Meßpunkten belegt sind, um darüber Sicheres aussagen zu können. Die Gruppe von 26,5 cm erscheint in allen unseren Kurven angedeutet, die Gruppe von 22 cm ist mit unseren Kurven schwerer zu vereinen, da der homogene Verlauf zwischen 8,4 und 20 cm direkt von uns geprüft worden ist (siehe Fig. 6b). Mit dem scharfen Abfall der Poseschen Kurven sind die Befunde der Cambridger Forscher unvereinbar.

Die acht Gruppen sollen nach Chadwick und Constable zu vier Resonanzniveaus gehören, derart, daß die Gruppen von 66 und 34 cm gleichzeitig angeregt werden, ebenso die Gruppen 61 und 30,5 cm, ferner 55 und 26,5 cm, schließlich 49 und 22 cm. In unseren Versuchen wurden nur die Poseschen Resonanzangaben geprüft, wir können also über die neueren von Chadwick und Constable nichts aussagen. Es sei nur hervorgehoben, daß diese Resonanzgebiete mit den Poseschen nicht übereinstimmen.

---

[1]) J. Chadwick u. J. E. R. Constable, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 48, 1932.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Apparatur angegeben zur Untersuchung der Zertrümmerung des Aluminiums. Die Reichweiten der Zertrümmerungsprotonen werden durch Aufnahme von Absorptionskurven analysiert. Es werden mit Sicherheit drei Gruppen festgestellt: von 33, 49 und 63 cm Reichweite. Außerdem deutet sich noch eine kürzere Gruppe von etwa 26 cm an.

2. Die Untersuchung zwischen 8,4 und 20 cm Reichweite zeigt, daß in diesem Gebiet sicher keine kontinuierlich verteilten Zertrümmerungsprotonen auftreten.

3. Versuche über die Zertrümmerung des Stickstoffs ergaben eine einzige homogene Gruppe von 17,2 cm Reichweite.

4. Zur Prüfung der von Pose angegebenen Resonanz bei der Zertrümmerung des Aluminiums wurden Versuche mit veränderter Reichweite der primären α-Strahlen angestellt. Sie ergaben keine Bestätigung für das Vorhandensein einer Resonanz.

5. Es ergibt sich eine kontinuierliche Abhängigkeit der Intensität der Zertrümmerungsprotonen von der primären α-Energie, wie sie auf Grund einer Gamowschen Formel zu erwarten ist.

Die vorliegende Arbeit wurde in der physikalisch-radioaktiven Abteilung des Kaiser Wilhelm-Instituts für Chemie, Berlin-Dahlem, in der Zeit von Weihnachten 1928 bis Weihnachten 1931 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Frau Prof. Dr. L. Meitner für die Anregung zu dieser Arbeit und das dauernde Interesse herzlich zu danken. Auch Herrn Dr. K. Philipp danke ich für manchen guten Rat.

Absorptions- und Fluoreszenzspektren dampfförmiger Quecksilberhalogenide. II. $HgBr_2$ und $HgCl_2$.

Von **K. Wieland** in Bristol (England).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Mai 1932.)

Die in einem Teil I mitgeteilten Resultate einer Untersuchung über Absorptions- und Fluoreszenzspektren von dampfförmigem HgJ_2 werden durch entsprechende, ebenfalls bis 1500 Å reichende Messungen an $HgBr_2$ und $HgCl_2$ ergänzt. Wie erwartet, kann eine weitgehende Ähnlichkeit der drei Quecksilberhalogenide (HgX_2) untereinander festgestellt werden. Das jeweils langwelligste Absorptionskontinuum, das mit keiner Fluoreszenzstrahlung verknüpft ist, wird einer Dissoziation in $HgX + X'$ (X' = metastabiles Halogen) zugeschrieben, während drei kurzwelligere Kontinua, die bei Lichteinstrahlung (ν_a) zur Fluoreszenzausstrahlung ($\nu_f < \nu_a$) je eines zweiatomigen Bandenspektrums führen, einer Dissoziation in $HgX^* + X$ zugeordnet werden. Dampfförmiges HgX_2 ist demnach als Atommolekül anzusprechen. Eine entsprechende Deutung wird auch für dampfförmiges CdJ_2 vorgeschlagen.

In einem vorangehenden Teil I[1]) sind die Ergebnisse einer bis ins Schumanngebiet ausgedehnten Untersuchung über die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von dampfförmigem Quecksilberjodid (HgJ_2) mitgeteilt worden. Die hier vorliegende, unmittelbar anschließende Arbeit beschäftigt sich mit den entsprechenden Meßresultaten an $HgBr_2$ und $HgCl_2$. Für Angaben über die experimentellen Methoden sei auf Teil I verwiesen.

Quecksilberbromid. Das Absorptionsspektrum von dampfförmigem $HgBr_2$ sieht zunächst wesentlich einfacher als dasjenige von HgJ_2 aus. Bei einem Druck $p = 0{,}5$ mm (120° C) treten nur ein kontinuierliches Gebiet b mit Maximum bei 1950 Å, ein diskontinuierliches α bei 1830 und ein von kurzen Wellen bis etwa 1600 reichendes Kontinuum d auf. Bei $p = 5$ mm (165°) erscheint bei 2240 noch ein nur photometrisch feststellbares Kontinuum a und, bei 1750, ein äußerst schwaches Bandensystem π, welch letzteres einer Verunreinigung angehören dürfte. Die Schwingungszahlen (in cm^{-1}) der Bandkanten von α und π finden sich in Tabelle 1 zusammengestellt. Schließlich ergibt sich aus Fluoreszenzversuchen (s. weiter unten), daß ein dem Gebiet c von HgJ_2 entsprechendes Kontinuum c bei etwa 1700 liegen muß. Dieses wird vermutlich schon bei kleinen Drucken vom Gebiet d überstrahlt und deshalb in Absorption nicht beobachtet. Vergleicht man die mit a, b, α und d bezeichneten Gebiete mit den gleichbezeichneten von HgJ_2 (vgl. I, Fig. 2), so stellt man eine

[1]) K. Wieland, ZS. f. Phys. **76**, 801, 1932. Im folgenden kurz mit I zitiert.

regelmäßige Violettverschiebung jener gegen diese um 0,8 bis 1 Volt fest. Dies ist mit ein Grund dafür, daß Absorption π eher als Verunreinigungsspektrum und nicht etwa als Spektrum β aufzufassen ist. Letzteres muß vielmehr bei etwa 1600 Å (0,9 Volt kurzwelliger als das entsprechende Gebiet von HgJ_2) gesucht werden, also in einem Bereich, der schon bei kleinen Drucken von Absorption d überdeckt wird.

Tabelle 1.

Gebiet α *(kurzwellige Kante):*

55130 (1), 54990 (7), 54835 (6), 54780 (9), 54590 (8), 54460 (7), 54210 (9), 54070 (5), 53940 (6), 53720 (2) cm^{-1}

Gebiet π (kurzwellige Kante), äußerst schwach:

57890, 57780, 57675, 57470, 57360, 57210, 57060, 56900, 56700.

Mit Quarzoptik arbeitend, findet Butkow[1]) auf photometrischem Wege drei kontinuierliche Absorptionsmaxima bei 2270, 2100 und 1950 Å, von denen das erste und das dritte mit unseren Gebieten a und b übereinstimmen. Dagegen läßt sich das nur sehr undeutlich ausgebildete mittlere Gebiet auf keiner unserer Aufnahmen feststellen. Nun gibt Butkow eine zwar recht naheliegende Deutung, indem er das langwellige Maximum (2270) einem Zerfall in HgBr + Br und das um 0,45 Volt kurzwelligere (2100) einem Zerfall in HgBr + Br′ (Br′ = metastabil angeregtes Br) zuordnet. Genau dieselbe Überlegung wendet er auch auf das Spektrum von HgJ_2 an, da auch hier die Differenz zwischen den Absorptionsmaxima a und b ungefähr der Energie des metastabilen Jodterms (0,94 Volt) entspricht. Hier aber kann diese Deutung sicher nicht richtig sein, da Absorption b nicht mit einer Dissoziation in HgJ + J′, sondern, wegen Fluoreszenz B (vgl. I), nur mit einer solchen in HgJ* + J verknüpft werden kann. Aus diesem Grunde möchten wir die Butkowsche Deutung auch für $HgBr_2$ ablehnen und das von uns nicht beobachtete Absorptionsgebiet bei 2100 einer Verunreinigung zuschreiben.

Die Ähnlichkeit zwischen HgJ_2 und $HgBr_2$ kommt im Fluoreszenzspektrum noch deutlicher als im Absorptionsspektrum zum Ausdruck. Bei Einstrahlung mit dem ungefilterten Aluminiumfunken erhält man das in Fig. 1 abgebildete Fluoreszenzspektrum, das aus drei Bandensystemen B, C und D und der Quecksilberlinie 2537 besteht. Auch hier zeigt sich — bis auf das Fehlen der Quecksilberbogenlinien — kein Unterschied gegenüber dem im Geisslerrohr erregten Emissionsspektrum. Strahlt man, wie

[1]) K. Butkow, ZS. f. Phys. **71**, 678, 1931.

Terenin es getan hat[1]), mit einem in Luft brennenden Funken ein, so erhält man nur Fluoreszenz *B*. Das entsprechende Erregungsgebiet, das nach Terenin von 2100 bis 1900 reicht, deckt sich ersichtlich mit unserem Absorptionsgebiet *b*. Benutzt man den Al-Funken in Verbindung mit Filter II ($\lambda_{min} \sim 1700$; s. I, Tabelle 1), so tritt schwach jetzt auch Fluoreszenz *C* auf. Dem Erregungsgebiet bei 1700 Å muß ein nicht beobachtetes (weil von *d* überstrahltes) Absorptionsgebiet *c* entsprechen. Fluoreszenz *D* endlich erscheint erst bei Einstrahlung mit $\lambda \leqslant 1600$. Eine gewisse Abgrenzung der erregenden Wellenlänge ergibt sich aus der Tatsache, daß

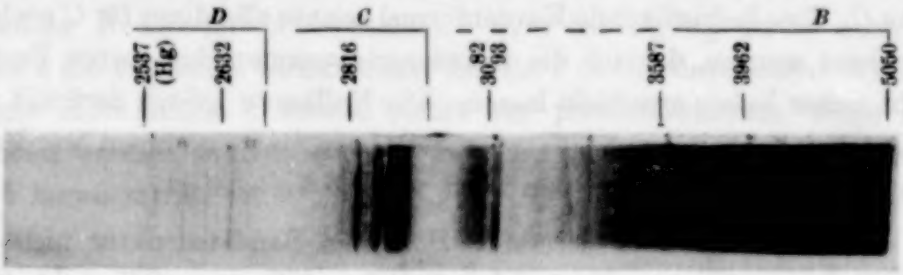


Fig. 1.
Fluoreszenzspektrum von $HgBr_2$, mit dem ungefilterten Al-Funken erregt. (Streulinien durch Punkte markiert.) Vergrößerung 5fach.

der ungefilterte Ca-Funke dank seiner starken Linie bei 1550 Fluoreszenz *D* sehr viel kräftiger anregt als der Al-Funke, der unterhalb 1606 keine starken Linien mehr hat. Das Erregungsgebiet ist offenbar mit Absorption *d* identisch.

Tabelle 2.

Erregungsgebiet λ	Absorptionsmaximum (ν_a)	λ	Volt	Fluoreszenz (ν_f)	λ	$\nu_{0,0}$ (Volt)	$h(\nu_a - \nu_f) \geqslant Q_1$ Volt		Deutung
—	*a*	2240	5,5	[Br ($2\,^2P_{1/2}$)		0,45]	5,1	2,7	Hg Br + Br′
1900–2100[2])	*b*	1950	6,3	*B*	5050–3500	(3,5)	(2,8)		Hg′ Br + Br
$\lesssim$ 1700	(*c*	1700	7,3)	*C*	2900–2700	(4,3)	(3,0)		Hg″ Br + Br
$\lesssim$ 1600	*d*	$\sim$ 1600	8,0	*D*	2700–2500	4,8	3,2		Hg‴ Br + Br

Vergleicht man die in Tabelle 2 zusammengestellten Daten mit den entsprechenden von HgJ_2 (vgl. I, Tabelle 3), so wird man kaum darüber im Zweifel sein können, daß die für HgJ_2 gegebene Deutung mutatis mutandis auf $HgBr_2$ übertragen werden darf. Insbesondere gilt das für Spektrum *D*, welches von Sponer[3]) in der in Teil I vorweggenommenen

[1]) A. Terenin, ZS. f. Phys. **44**, 713, 1927.
[2]) Nach Terenin.
[3]) H. Sponer, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 425, 1931.

Weise gedeutet und zur Berechnung der Dissoziationsenergien $Q_1(HgBr_2) = 2{,}7$ und $Q_2(HgBr) = 1{,}1$ Volt herangezogen worden ist. Danach werden $Hg'''Br$ in der Grenze in $Hg(2\,^3P_1) + Br$, $Hg''Br$ und $Hg'Br$ vermutlich in $Hg(2\,^3P_0) + Br$ dissoziieren.

Die auf ganze Quantenzahlen umgerechnete Kantenformel für Spektrum D lautet[1]): $\nu = 38595{,}5 + (227{,}5\,v' - 0{,}95\,v'^2) - (185{,}3\,v'' - 0{,}975\,v''^2)$. Daraus entnimmt man den in Tabelle 2 eingetragenen Wert der Nullkante (4,8 Volt) sowie die Grundfrequenz von HgBr (185 cm^{-1}). Nahezu denselben Wert von 187 cm^{-1} erhält man aus dem in Emission vermessenen[1]) Spektrum C. Eine befriedigende Kantenformel konnte allerdings für C noch nicht berechnet werden, da sich die Schwingungsquanten des oberen Zustandes nicht sicher haben ermitteln lassen. Die Nullkante jedoch darf mit großer Wahrscheinlichkeit bei 34767 oder 35037 cm^{-1} angenommen werden, was den in Tabelle 2 eingetragenen Wert von 4,3 Volt liefert.

Die Deutung von Fluoreszenz B, dessen Bandenstruktur nicht näher untersucht worden ist, stützt sich lediglich auf die augenfällige Ähnlichkeit dieses Spektrums mit dem entsprechenden Spektrum von HgJ. Gemäß den dort (siehe I) angeführten Gründen werden wir auch hier die Nullkante um Q_2 (1,1 Volt) kurzwelliger als das scharfkantige Ende bei 5050 Å, also bei 3500 (3,5 Volt) annehmen. Die Ähnlichkeit mit Quecksilberjodid zeigt sich ferner in der Abhängigkeit der Struktur von der Art der Erregung. Während das isoliert angeregte, etwa bis 4000 reichende Fluoreszenzspektrum von Terenin eine gut ausgebildete Bandenstruktur zeigt[2]), sieht das voll erregte Spektrum (Fig. 1) in diesem Spektralbereich nahezu kontinuierlich aus. Dafür treten jetzt unterhalb 3600 Å weitgetrennte Banden auf, die rasch gegen lange Wellen (~ 4000 Å) hin konvergieren. Die Wellenlängen der Bandenmitten liegen bei 3060 (Maximum), 3120, 3190, 3320, 3370, 3430, 3500, 3560 Å, .. Eine Deutung dieser Banden kann einstweilen nicht gegeben werden[3]).

Das langwelligste Absorptionskontinuum a, das mit keiner Fluoreszenz verknüpft ist, schreiben wir einem Zerfall in $HgBr + Br'$ (oder möglicherweise in $HgBr' + Br$) zu. Daß eine Dissoziation in unangeregte Produkte,

---

[1]) K. Wieland, Helv. Phys. Acta **2**, 46, 77, 1929. Im folgenden mit l. c. zitiert.

[2]) A. Terenin, l. c. Fig. 3.

[3]) Die starke Konvergenz sowie die für HgBr oder $HgBr_2$ abnormal großen Frequenzdifferenzen lassen an eine Pseudokonvergenz im Sinne von Kuhn (ZS. f. Phys. **30**, 458, 1930) denken.

wie sie außer Butkow auch Jung und Ziegler[1]) vorschlagen, wenig wahrscheinlich ist, hat schon Kondratjew[2]) näher ausgeführt. Dort wird auch die Frage besprochen, wieweit sich die Dissoziationswärme Q_1 aus der langwelligen Grenze von Absorption a abschätzen läßt.

Quecksilberchlorid. Das Absorptionsspektrum von $HgCl_2$ liegt noch mehr als dasjenige von $HgBr_2$ nach kurzen Wellen verschoben. Bei einem Druck von 0,5 mm (120° C) aufwärts lassen sich nur noch ein kontinuierliches Gebiet b mit Maximum bei 1810 Å, ein diskontinuierliches α bei 1690 (s. Tabelle 3) und ein weiteres, von kurzen Wellen bis etwa 1550 reichendes Kontinuum d feststellen. Wie bei $HgBr_2$ dürfte auch hier Gebiet d die zweifellos vorhandenen Gebiete c und β überdecken. Ein langwelliges Kontinuum a konnte selbst auf photometrischem Wege nicht gefunden werden, vermutlich, weil es schon zu nahe ($\leqslant$ 0,2 Volt) an Gebiet b herangerückt ist.

Tabelle 3.

Gebiet α (kurzwellige Kante):

60285 (0), 60140 (1), 59880 (4), 59790 (4), 59580 (9), 59405 (3), 59360 (3), 59290 (9), 59120 (6), 59010 (8), 58850 (7), 58740 (0), 58650 (7), 58580 (4), 58490 (5), 58280 (3).

Daß das bei 1810 liegende Maximum tatsächlich den mit b bezeichneten Absorptionsgebieten von $HgBr_2$ und HgJ_2 entspricht, geht aus Fluoreszenzversuchen von Terenin hervor. Bei Lichteinstrahlung mit $\lambda \leqslant 1900$ erhält er ein grünes Fluoreszenzspektrum, das den mit B bezeichneten Bandenspektren von HgBr und HgJ entspricht. Eigene Fluoreszenzversuche im Schumanngebiet konnten aus Zeitmangel nicht mehr durchgeführt werden. Indessen kann das Emissionsspektrum, das den Spektren von Quecksilberbromid und -jodid sehr ähnlich sieht, zur Deutung herangezogen werden. Es besteht aus drei Bandensystemen B, C und D[3]), deren Spektralbereiche aus Tabelle 4 entnommen werden können. Die in der letzten Spalte mitgeteilte Deutung, die sich auf die entsprechende Deutung von HgBr (Tabelle 2) und HgJ (I, Tabelle 3) stützt, bedarf wohl keiner weiteren Begründung mehr.

---

[1]) G. Jung u. W. Ziegler, ZS. f. phys. Chem. (B) **10**, 89, 1930. Die Gründe, die gegen die Butkowsche Annahme sprechen, haben wir oben ausführlich diskutiert.

[2]) V. Kondratjew, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 470, 1931.

[3]) Bei Wieland, l. c., mit III, II und I bezeichnet. Vgl. Fig. 1, Tafel I, daselbst.

Tabelle 4.

Erregungsgebiet λ	Absorptionsmaximum (ν_a) λ	Volt	Emission (ν_f) λ	$\nu_{0,0}$ (Volt)	$h(\nu_a - \nu_f) \geqq Q_1$ Volt		Deutung
—	(*a* 1850	6,6?)	[Cl ($2\,^2P_{1/2}$)	0,1]	(6,5)		Hg Cl + Cl′
$\leqslant$ 1900[1])	*b* 1810	6,8	*B* 5600—3400	(3,6)	(3,2)	3,1	Hg′ Cl + Cl
—	(*c* 1600	7,7)	*C* 2900—2700	(4,4)	(3,3)		Hg″ Cl + Cl
—	*d* 1500	8,2	*D* 2650—2400	4,9	3,3		Hg‴ Cl + Cl

Auf Grund von Spektrum *D*, dessen Kantenformel für

$$HgCl^{35}\ \nu = 39725{,}0 + (339{,}68\,v' - 1{,}724\,v'^{\,2} - 0{,}0096\,v'^{3}) - (290{,}80\,v'' - 1{,}704\,v''^{2} - 0{,}0092\,v''^{3})$$

lautet, hat Sponer die Dissoziationsenergien $Q_1(HgCl_2) = 3{,}1$ und $Q_2(HgCl) = 1{,}4$ Volt berechnet. Aus der der Nullkante entsprechenden Energie von 4,9 Volt vermehrt um Q_1 erhält man 8,0 Volt als langwellige Grenze des Erregungsgebietes von *D*, in guter Übereinstimmung mit Absorption *d*. Bei dem schlecht ausgebildeten Spektrum *C* dagegen, bei dem sich selbst die Grundfrequenz (290 cm^{-1}) nur unsicher feststellen läßt, ist man lediglich auf eine grobe Abschätzung der Nullkante (2800 Å = Intensitätsmaximum) angewiesen. Dies führt zu 7,5 Volt als langwellige Grenze des Erregungsgebietes, so daß als vermutliches Maximum für das entsprechende Absorptionskontinuum *c* der runde Wert von 1600 Å angenommen werden kann (Tabelle 4). Endlich legen wir die Nullkante von Spektrum *B* wieder um Q_2 kurzwelliger als das langwellige Ende bei 5600, also nach 3400 Å (3,6 Volt).

Daß die auf diese Weise abgeschätzten Daten für Quecksilberchlorid zu durchaus vernünftigen Werten führen, ersieht man aus dem in Fig. 2 dargestellten Energieschema, das eine regelmäßige Violettverschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren in der Reihenfolge HgJ_2, $HgBr_2$, $HgCl_2$ erkennen läßt. Eine auffallende Ausnahme bilden nur die kantenartig ausgebildeten, langwelligen Enden der Spektren *B*, die sich wie die metastabilen Halogenlinien nach Rot verschieben. Bemerkenswerterweise zeigen jedoch die Nullkanten dieser Spektren wieder eine Violettverschiebung, was unsere Annahme über die Lage der Nullkanten *B* stützt. Denn es ist offenbar vernünftig, daß sich dann der Dissoziationsprozeß $b \rightarrow B$ ähnlich wie die analogen Prozesse $c \rightarrow C$ und $d \rightarrow D$ verhält, da alle drei einer Gleichung von derselben Art $HgX_2^* = HgX^* + X$ genügen. Im Gegensatz hierzu verläuft der Prozeß $a \rightarrow X$, der sich nach der andersartigen

[1]) Nach Terenin.

Gleichung $HgX_2' = HgX + X'$ (oder $= HgX' + X$) abspielt, mit einem beträchtlichen, in der Reihenfolge J, Br, Cl anwachsenden Überschuß an kinetischer Energie und erinnert darin sehr an die Dissoziation der Halogene[1]).

Cadmiumjodid. Die vorliegende Untersuchung führt dazu, das langwelligste Absorptionskontinuum von dampfförmigem Quecksilberhalogenid (HgX_2) mit einer Dissoziation in ein angeregtes und ein normales Zerfallsprodukt zu verknüpfen. Es wäre verwunderlich, wenn sich CdJ_2 — entsprechend der von Butkow (l. c.) vorgeschlagenen Deutung — anders als die nahe verwandten Quecksilberhalogenide verhalten würde. Auf Grund der an dampfförmigem Cadmiumjodid erhaltenen Meßresultate von Terenin (Fluoreszenz), von Butkow (Absorption) und vom Verfasser (Emission)

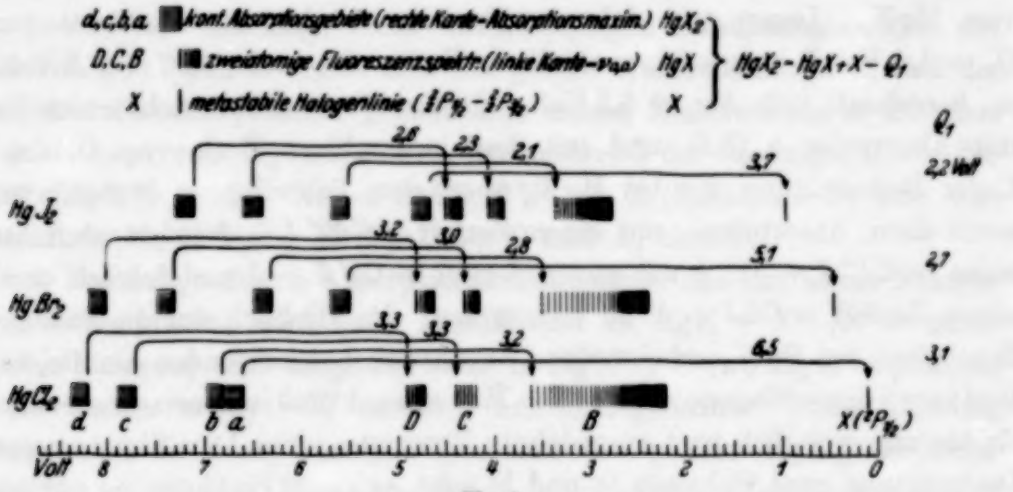


Fig. 2.

Optische Dissoziation der Quecksilberhalogenide.

Einstrahlung in die kontinuierlichen Absorptionsgebiete bewirkt Zerfall in $HgX + X'$ (*a*) bzw. in $HgX^* + X$ (*b*, *c*, *d*). HgX^* fällt unter Fluoreszenzausstrahlung (*B*, *C*, *D*) in den Grundzustand HgX zurück. Die Differenz zwischen ein- und ausgestrahlter Energie (*b*—*B*, *c*—*C*, *d*—*D*) ist mindestens gleich der für die Dissoziation in $HgX + X$ nötigen Energie Q_1.

möchten wir die folgende Deutung für wahrscheinlicher halten. Terenin (l. c.) beobachtet zwei auch in Emission auftretende Fluoreszenzbandensysteme bei λ 6600 (*B*) und 3400 (*D*), wenn er mit Licht der Wellenlängen 2300 bis 2000 (Gebiet I, Maximum bei 2100) oder 1990 bis 1850 (Gebiet II) einstrahlt. Butkow (l. c.) mißt drei kontinuierliche Absorptionsmaxima bei 2610 (*a*), 2205 (*b*) und 2025 (*c*). Die beiden ersteren, die 0,9 Volt auseinander liegen, schreibt er einem Zerfall in $CdJ + J$ bzw. in $CdJ + J'$ zu. Das dritte Gebiet *c* identifiziert er mit dem Intensitätsmaximum von

[1]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **39**, 77, 1926.

Terenins Erregungsgebiet I und verknüpft dieses mit Fluoreszenz B (d. h. mit einem Zerfall in $CdJ^* + J$), während er Fluoreszenz D mit Gebiet II in Verbindung bringt. Nun entspricht aber Spektrum D zufolge seiner Bandenstruktur[1]) den mit D oder möglicherweise den mit C bezeichneten Banden von HgX. Machen wir uns die bei HgX_2 gemachte Erfahrung zunutze, daß die optische Dissoziation ohne merkliche kinetische Energie verläuft, so können wir nun bei CdJ_2 umgekehrt die Erregungsenergie ($h\nu_a$) aus der Gleichung $h\nu_a = h\nu_f + Q_1$ abschätzen. Mit $\nu_f = \nu_{0,0} = 29530\,cm^{-1}$ [1]) und $Q_1 = 2{,}1$ Volt[2]) berechnet sich so ein Wert von 5,8 Volt, der sich recht gut mit Absorption c (6,1) und mit dem Maximum von Erregungsgebiet I (5,9) deckt. Andererseits entspricht Spektrum B mit seinem kantenartig ausgebildeten, langwelligen Ende bei 6600 Å zweifelsohne den gleichbezeichneten Banden von HgX. Legen wir daher auch hier wieder die Nullkante um $Q_2 = 1{,}4$ Volt[2]) kurzwelliger als dieses Ende, also nach 3800 Å (3,2 Volt), so berechnet sich $h\nu_a = 5{,}3$ Volt. Dieser Wert deckt sich ersichtlich mit Absorption b (5,6) und mit dem langwelligen Ende von Gebiet I. Unter Beibehaltung der bei HgX_2 benutzten Schreibweise kommen wir somit dazu, Absorption c mit einem Zerfall in $Cd''' J + J$ (oder möglicherweise in $Cd'' J + J$), b mit einem Zerfall in $Cd' J + J$ und folglich a mit einem Zerfall in $CdJ + J'$ zu verknüpfen. Im Hinblick auf die analogen Ergebnisse bei HgX_2 scheint diese Zuordnung befriedigender als die von Butkow vorgeschlagene zu sein. Das Experiment muß indessen entscheiden, ob das ungewöhnlich weit ausgedehnte Erregungsgebiet I im Sinne unserer Deutung aus zwei Gebieten (c und b) oder — nach Butkow — nur aus einem (c) besteht. Ferner muß die Bedeutung des kurzwelligen Gebietes II geklärt werden, das möglicherweise mit einem in Emission beobachteten, von 2550 bis 2350 reichenden Bandenspektrum zusammenhängt.

---

[1]) K. Wieland, l. c.

[2]) Nach H. Sponer (l. c.). Die aus Spektrum D extrapolierte Dissoziationsenergie $Q_2 = 1{,}4$ Volt ist als ein oberer Grenzwert anzusehen und kann sehr wohl um 0,1 bis 0,2 Volt zu groß (Q_1 also um den entsprechenden Betrag zu klein) sein. Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit erschien eine Publikation von E. Horn, M. Polanyi und H. Sattler [ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 220, 1932], in der aus Beobachtungen über Chemilumineszenz ganz andere Werte der betreffenden Dissoziationsarbeiten indirekt abgeleitet werden. Ein Eingehen auf diese Arbeit muß hier naturgemäß unterbleiben. Der Verfasser zieht die oben benutzten, auch von Butkow (l. c.) auf andere Weise erhaltenen Werte vor, da er sich der Argumentation von Horn, Polanyi und Sattler nicht anschließen möchte. (Das Endergebnis unserer Betrachtung, daß CdJ_2 als Atommolekül aufzufassen ist, würde übrigens dadurch nicht beeinflußt werden.)

Zusammenfassung.

1. Die bis ins Schumanngebiet untersuchten Absorptionsspektren der dampfförmigen Quecksilberhalogenide HgJ_2, $HgBr_2$ und $HgCl_2$ (generell HgX_2) bestehen außer aus ein oder zwei diskontinuierlichen Bandensystemen, die hier nicht weiter interessieren, aus vier kontinuierlichen Gebieten *a*, *b*, *c* und *d*.

2. Bei Lichteinstrahlung (ν_a) in die drei kurzwelligen Gebiete *b*, *c* und *d* wird je ein zweiatomiges Fluoreszenzspektrum (ν_f) *B* bzw. *C* bzw. *D* erregt, infolge optischer Dissoziation nach folgender Gleichung:

$$HgX_2 + h\nu_a = HgX^* + X, \quad HgX^* = HgX + h\nu_f,$$

wobei

$$h(\nu_a - \nu_f) \geqslant Q_1 \text{ (Dissoziationsenergie von } HgX_2 \rightarrow HgX + X).$$

3. Aus der allerdings recht unvollständigen Bandkantenanalyse der Spektren *D*, *C* und *B* ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit, daß der allen drei Bandensystemen gemeinsame untere Elektronenterm mit dem Grundzustand von HgX identisch ist, während der angeregte obere Zustand (HgX^*) in der Grenze in $Hg(2^3P_1) + X$ (Spektrum *D*) bzw. vermutlich in $Hg(2^3P_0) + X$ (Spektren *C* und *B*) zerfällt.

4. Das langwelligste Absorptionskontinuum *a*, das mit keiner Fluoreszenz verknüpft ist, wird einer Dissoziation in $HgX + X'$ (X' = metastabiles Halogen) oder möglicherweise in $HgX' + X$ (wo HgX' seinerseits in der Grenze in $Hg + X'$ zerfallen müßte) zugeordnet. Dieser Deutung zufolge sind die dampfförmigen Quecksilberhalogenide (HgX_2) als Atommoleküle aufzufassen. Eine Dissoziation in unangeregte Zerfallsprodukte — wie Butkow annimmt — muß auf Grund der vorliegenden Ergebnisse als sehr unwahrscheinlich angesehen werden.

5. Eine analoge Deutung wird auch für dampfförmiges Cadmiumjodid (CdJ_2) vorgeschlagen.

Für wertvolle Hilfe möchte ich auch an dieser Stelle nochmals Herrn Prof. Dr. J. Franck, in dessen Institut (Göttingen) die vorliegende Arbeit ausgeführt worden ist, sowie Fräulein Prof. Dr. H. Sponer meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Bristol, H. H. Wills Physical Laboratory, Mai 1932.

Die Kraftwirkungen zwischen bewegten Ladungen.

Von **A. D. Fokker** und **C. J. Gorter** in Haarlem.

(Eingegangen am 29. Mai 1932.)

Es werden kurz die bekannten aus der klassischen Theorie folgenden Formeln für die Kraftwirkungen zwischen bewegten Ladungen diskutiert und es wird betont, daß die kürzlich von Güntherschulze dafür angegebenen Formeln mit denselben nicht im Einklang stehen.

In der Zeit vor der allgemeinen Anerkennung der Maxwellschen Gleichungen sind verschiedene Versuche gemacht worden, um die Wechselwirkung zwischen stromdurchflossenen Linienelementen oder bewegten elektrischen Teilchen in Formeln zu fassen, ähnlich der Coulombschen Fernwirkungsformel für die statischen Kräfte zwischen ruhenden Ladungen[1]). Durch die Maxwellsche Theorie wurden diese Formeln hinfällig und es wurde, besonders in der Elektronentheorie von H. A. Lorentz, die Aufmerksamkeit hauptsächlich auf das die Wirkungen vermittelnde Feld verlegt, das mittels retardierter Potentiale von den bewegten Ladungen erzeugt wird und auf dieselbe wirkt.

Nichtsdestoweniger ist es möglich, annäherungsweise für eine Anzahl elektrischer Teilchen eine Formel aufzustellen, welche die Wechselwirkungen zu ermitteln gestattet ohne Bezugnahme auf das Feld. C. G. Darwin und, unabhängig von ihm, J. Bouman[2]) haben die Lagrangesche Funktion in Geschwindigkeiten und Koordinaten der elektrischen Teilchen ausgedrückt. Sie haben dabei berücksichtigt, daß dieselben mittels retardierter Potentiale aufeinander wirken, dagegen sind Geschwindigkeitsprodukte höheren als zweiten Grades gegen die entsprechende Potenz der Lichtgeschwindigkeit vernachlässigt worden. Die Formel ist als eine abgebrochene Reihenentwicklung zu betrachten und beansprucht nur Gültigkeit, wenn die Entfernungen der Partikeln klein sind gegen die ihren Beschleunigungen entsprechenden elektromagnetischen Wellenlängen. Für zwei Teilchen — mit skalarer Masse und Ladung m_1, e_1 bzw. m_2, e_2, mit den Koordinaten x_1, y_1, z_1 bzw. x_2, y_2, z_2, Geschwindigkeiten v_1 bzw. v_2 und

[1]) W. Weber, Elektrodynamische Maßbestimmungen, 1852; F. E. Neumann, Abhandlgn. d. Berl. Akad. 1845, S. 1; C. Neumann, Nachr. Köngl. Ges. d. Wiss. Göttingen, 1868; H. Helmholtz, Crelle's Journal **72**, 57, 1870.

[2]) C. G. Darwin, Phil. Mag. **39**, 537, 1920; J. Bouman, Physica **7**, 208, 1927; Dissertation Leiden 1929.

mit dem relativen Distanzvektor r_{12} von 1 nach 2 —, lautet die Lagrangesche Funktion:

$$L = -m_1 c\sqrt{1-\frac{v_1^2}{c^2}} - m_2 c\sqrt{1-\frac{v_2^2}{c^2}} + \frac{e_1 e_2}{2c^2}\left\{\frac{(v_1\cdot v_2)}{r_{12}} + \frac{(r_{12}\cdot v_1)(r_{12}\cdot v_2)}{r_{12}^3}\right\} - \frac{e_1 e_2}{r_{12}}. \tag{1}$$

Danach werden die Lagrangeschen Bewegungsgleichungen unter der Einwirkung von äußeren Kräften k_1 bzw. k_2 dargestellt durch

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_1}\right) - \frac{\partial L}{\partial x_1} = k_{1x} \quad \text{und} \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_2}\right) - \frac{\partial L}{\partial x_2} = k_{2x}.$$

Bei der Ausarbeitung der ersten Gleichung findet man zunächst:

$$k_1 = \frac{d}{dt}\left\{\frac{m_1 v_1}{\sqrt{1-v_1^2/c^2}} + \frac{e_1 e_2}{2c^2}\left(\frac{v_2}{r_{12}} + \frac{r_{12}(r_{12}\cdot v_2)}{r_{12}^3}\right)\right\} + \frac{r_{12}}{r_{12}^3} e_1 e_2\left\{1 - \frac{(v_1\cdot v_2)}{2c^2} - \frac{3(r_{12}\cdot v_1)(r_{12}\cdot v_2)}{2c^2 r_{12}^2}\right\} + \frac{e_1 e_2}{2c^2 r_{12}^3}\{(r_{12}\cdot v_1)\, v_2 + (r_{12} v_2)\, v_2\}, \tag{2}$$

und näher

$$k_1 = \frac{d}{dt}\frac{m_1 v_1}{\sqrt{1-v_1^2/c^2}} + \frac{e_1 e_2 r_{12}}{r_{12}^3}\left\{1 + \frac{v_2^2}{c^2} - \frac{3(r_{12}\cdot v_2)^2}{2c^2 r_{12}^2}\right\} + \frac{e_1 e_2}{c^2 r_{12}^3}\{v_2(r_{12}\cdot v_1) - r_{12}(v_1\cdot v_2)\} + \frac{e_1 e_2}{2c^2}\left\{\frac{\dot{v}_2}{r_{12}} + \frac{r_{12}(r_{12}\dot{v}_2)}{r_{12}^3}\right\}. \tag{3}$$

In Formel (3) findet man, wenn man die Beschleunigung gleich Null setzt, mit umgekehrtem Vorzeichen die Kraft, welche das Feld auf das erste Teilchen ausübt. Die zweite geschweifte Klammer gibt die elektrostatische Kraft, so wie sie durch die reine Translation des zweiten Teilchens geändert worden ist. Die dritte geschweifte Klammer gibt die auf das bewegte Teilchen durch das magnetische Feld des anderen ausgeübte Lorentzkraft, und der letzte Term liefert die von der Beschleunigung des zweiten Teilchens herrührende Induktionskraft.

Die Kraft, welche das vom zweiten Teilchen erzeugte Feld auf das erste ausübt, ist keineswegs entgegengesetzt gleich der Kraft, welche das zweite in dem vom ersten herrührenden Felde erfährt.

Diese Ungleichheit rührt daher, daß zwar $\partial L/\partial x_1$ und $\partial L/\partial x_2$ entgegengesetzt gleich sind, die Ausdrücke $d(\partial L/\partial \dot{x}_1)/dt$ bzw. $d(\partial L/\partial \dot{x}_2)/dt$, aber ungleiche Wechselwirkungsterme veranlassen.

Es tritt in der ersten geschweiften Klammer der Gleichung (2) noch das Glied:

$$\frac{e_1 e_2}{2c^2}\left(\frac{v_2}{r_{12}} + \frac{r_{12}(r_{12}\cdot v_2)}{r_{12}^3}\right)$$

auf. Man könnte dieses Glied im Gegensatz zur kinetischen Bewegungsgröße $\frac{m_1 v_1}{\sqrt{1-v_1^2/c^2}}$ als die „potentielle Bewegungsgröße" des ersten Teilchens bezeichnen[1]).

Für ein ruhendes Teilchen veranlaßt die zeitliche Änderung der potentiellen Bewegungsgröße eine Korrektion zur elektrostatischen Kraftwirkung, welche es erfährt. Für ein bewegtes Teilchen veranlaßt sie außerdem eine Ergänzung der sonstigen Kraftwirkung zur Lorentzkraft. Beide Wirkungen sind von derselben Größenordnung v^2/c^2.

Will man nun aus obigen Formeln die Kraftwirkungen berechnen, welche im Falle stationärer Ströme zwischen den verschiedenen Ladungen in zwei Stromelementen auftreten, so muß man sich zunächst darüber klar sein, was man unter einem Stromelement verstehen soll.

Man könnte versuchen, sich dieses modellmäßig vorzustellen als eine Reihe von N gleichen ruhenden positiv geladenen Atomresten, zwischen denen sich N bestimmte negative Elektronen bewegen.

Von diesen N bestimmten Elektronen aber verlassen während eines Zeitintervalls dt verschiedene den Bereich des Elementes und werden durch neu zutretende ersetzt, die auf der anderen Seite in das Element hineinkommen. Die potentielle Bewegungsgröße der ruhenden positiven Atomreste in bezug auf N bestimmte bewegte Elektronen wäre mit der Zeit variabel. Hinsichtlich der jedesmal sich im Bereiche des Elementes befindenden Elektronen aber ist sie stationär. Wir wollen daher vorziehen, in einem Stromelement die positiven ruhenden Ladungen und die momentan in demselben Bereiche bewegten Elektronen zusammenzufassen.

Es ist klar, daß die potentielle Bewegungsgröße einer beliebigen ruhenden Ladung außerhalb des Stromelementes, in bezug auf dieses, stationär ist. Die von den Bewegungen im Stromelement bedingte Änderung in der elektrostatischen Kraft verschwindet also, und es wirkt auf die Ladung, falls das Stromelement ladungskompensiert ist, keine Kraft. Nur

[1]) Auch J. Frenkel (Wellenmechanik, S. 97) hat den Ausdruck „potentieller Impuls" gebraucht und man darf hoffen, daß dieser Ausdruck in der Physik geläufig wird.

wenn die Ladung selbst sich bewegt, wird ihre potentielle Bewegungsgröße sich ändern, und sie erfährt die Lorentzkraft.

Daraus geht hervor, daß ein zweites Stromelement vom ersten nur die Resultante der auf die in ihm enthaltenen Teilchen wirkenden Lorentzkräfte erfährt, und man gelangt zur klassischen Formel für die Totalkraft.

Man sieht hieraus sehr klar, daß man nie die in Gleichung (3) enthaltene Verfeinerung der Kraftgesetze für bewegte Teilchen aus Beobachtungen für Stromelemente hätte folgern können.

Kürzlich hat A. Güntherschulze[1]) in dieser Zeitschrift versucht, die Kraftwirkungen zwischen bewegten und ruhenden Ladungen durch Fernwirkungsgesetze zu beschreiben. Wir möchten aber bemerken, daß seine Formeln sehr verschieden sind von den aus der klassischen Theorie folgenden Gleichungen. So kommt er dazu, die auch oben behandelte Kraftwirkung zwischen stationären Strömen nur der Wechselwirkung der bewegten Elektronen des einen Stromes mit den ruhenden Atomresten des zweiten Stromelementes zuzuschreiben[2]).

Da seine Formeln auch in Widerspruch stehen zu den Forderungen der speziellen Relativitätstheorie scheint uns kein Grund vorzuliegen, auf den von Güntherschulze angegebenen Weg einzugehen.

Teyler's Stichting, Haarlem, Nederland.

---

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **74**, 692, 1932.

[2]) Nach der Pauli-Sommerfeldschen Elektronentheorie werden beim Ansetzen eines Magnetfeldes in einem Metall manche Elektronen in Zustände größerer Geschwindigkeit versetzt. Dies würde nach den Gleichungen von Güntherschulze zu einer scheinbaren negativen Aufladung des Metalls führen, die schon bei mäßigen Feldern von der Ordnung von 1 Volt wäre. Aus früheren nichtpublizierten Beobachtungen des einen von uns geht hervor, daß ein solcher Effekt nicht existiert.

Notiz zur Ultrarot-Photographie.

Von **G. Mönch** in Erlangen und **H. Willenberg** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1932.)

Es werden einige technische Verbesserungen zur Herstellung von Platten für Ultrarotphotographie (nach dem Czernyschen Verfahren) angegeben.

Als Fortführung der bisherigen Untersuchungen über Ultrarotphotographie[1]) wurde eine technische Vervollkommnung der dreiteiligen photographischen Platte (Träger-, Absorptions- und Ölschicht) erstrebt. Die bisherigen Ergebnisse werden im folgenden mitgeteilt.

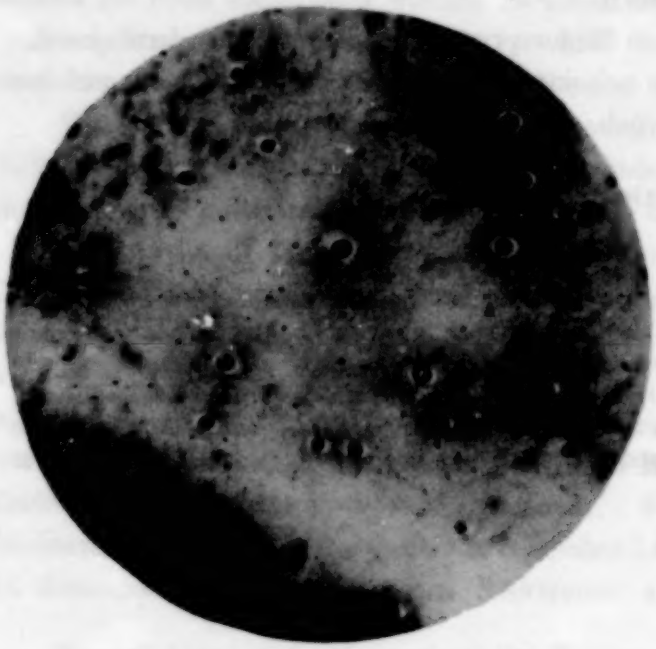


Fig. 1. Zaponmembranin Durchsicht.

1. Die Trägerschicht. Wie bereits früher erwähnt[2]), bekommen die aufgedampften Ölschichten bald störende Dickenunterschiede, die sich visuell als mosaikartig aneinandergelegte Farbfleckchen bemerkbar machen. Zu ihrer Erklärung gab es zwei verschiedene Vermutungen. Entweder entstehen die Farbflecke durch zufällige Ölanhäufungen infolge statistischer Schwankungen oder durch Inhomogenität der Membran. Im ersten Falle wäre es ein prinzipieller, nicht zu beseitigender Fehler der Anordnung, im zweiten nur eine technische Unvollkommenheit gewesen.

---

[1]) M. Czerny, ZS. f. Phys. **53**, 1, 1929; H. Willenberg, ebenda **74**, 663, 1932.

[2]) H. Willenberg, ZS. f. Phys. **74**, 674—675, 1932 (siehe auch dortige Fig. 13).

Die Nachprüfung zeigte, daß zu jeder Störungsstelle ein störender Kern gehört, die Flecke also durch Inhomogenität der Membran bedingt sind. Diese Kerne können angelagerte Stäubchen, Bläschen oder Einschlüsse in der Membran sein.

Die Photographien zeigen einen besonders fehlerhaften Teil einer Zaponhaut in Durchsicht und Aufsicht ohne und mit Ölschicht (Vergrößerung 30fach). Die kleinen Störstellen in der Membran werden in der Aufsicht besonders nach der Ölbedampfung zu großen Farbflecken. Es wurde festgestellt, daß die Störungskerne nicht aus dem Lack stammten. Von allen zur Verfügung stehenden Lacken erwies sich der bisher benutzte Z 116 der Firma I. G. F., Abteilung Filmfabrik Wolfen, als der beste. Zur Einschränkung der Zahl der Störstellen kann bisher nur die Herstellung und Aufbewahrung der Membran in sehr staubfreier Luft angegeben werden. Es empfiehlt sich auch, die Membran bei tieferen Wassertemperaturen herzustellen. Da der Lack dann langsamer erstarrt, bleibt ihm mehr Zeit, sich gleichmäßig auszubreiten. Besondere Vorkehrungen, wie z. B. Herstellung der Membran

Fig. 2. Zaponmembran in Aufsicht ohne Öl.

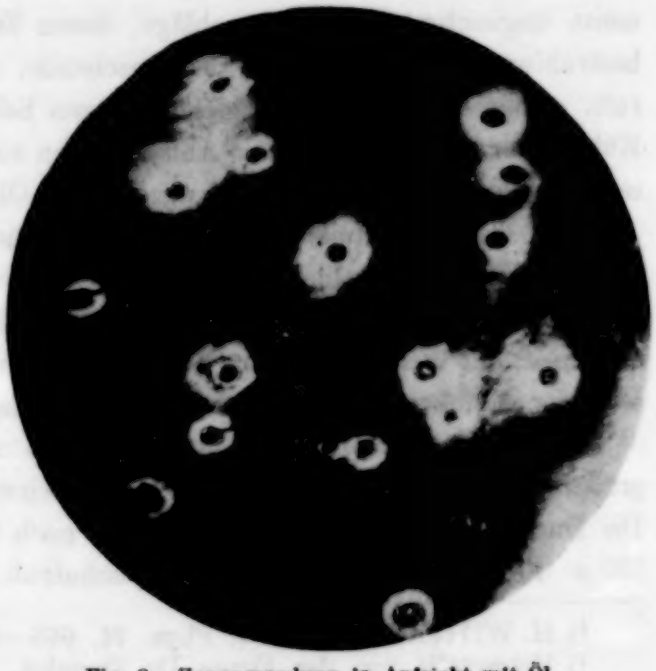


Fig. 3. Zaponmembran in Aufsicht mit Öl.

bei vermindertem Druck, haben nur eine Vermehrung der Störstellen bewirkt. Wahrscheinlich beruht hier die Entstehung der Ungleichmäßigkeit auf Anlagerung von Wassertropfen.

2. *Die Ölschicht.* Schon früher[1]) wurden die schwer erfüllbaren Eigenschaften, die eine geeignete Flüssigkeit haben müßte und welche Unvollkommenheiten die bisher gebrauchten Petroleumfraktionen zeigten, ausführlich besprochen. Es wurde auch betont, daß die Verwendung einer chemisch einheitlichen Substanz voraussichtlich bessere Erfolge haben würde als das benutzte Gemisch.

Die neue Substanz, die zur Untersuchung verwendet wurde, war der Grenzkohlenwasserstoff[2]) $C_{14}H_{30}$ (normal). Sie hat im Gegensatz zu den Petroleumfraktionen einen definierten Dampfdruck; die früher besonders störenden flüchtigen Bestandteile fehlen hier völlig, und man hat, ohne abpumpen zu müssen[3]), gleichbleibende Empfindlichkeit. Wider Erwarten schwinden aber auch diese $C_{14}H_{30}$-Schichten ohne jede Bestrahlung etwa ebenso schnell wie die früheren Petroleumschichten. Möglicherweise ist das Präparat noch nicht genügend rein.

3. *Die Absorptionsschicht.* Die Absorptionsschicht wurde bisher auf der von der Rückseite mit Wasser gekühlten Zaponlackmembran durch Anrußen in der offenen Petroleumflamme hergestellt. Man erhält dabei meist ungleichmäßige Niederschläge, deren Zeichnung bei der Ultrarotbestrahlung wiederkehrt und oft täuschende, zusätzliche Figuren hervorruft. Abgesehen von der ungleichmäßigen Schichtdicke bleiben aus dem Kühlwasser zuweilen minimale Ablagerungen auf der unberußten Membranseite zurück, wodurch die dort aufgedampfte Ölschicht ungleichmäßig wird.

Alle diese Nachteile werden durch Schwärzung mit Wismutruß nach der von Pfund angegebenen Methode[4]) vermieden. Ohne besondere Kühlung der Zaponhaut wird im Vakuum bei 0,25 mm Hg-Druck das Schwarz aus einem mit Wismut gefüllten Wolframschiffchen aufgedampft. Die Rückseite der Membran wird vor störender Bedampfung abgeschirmt.

Außer dem Vorteil der Gleichmäßigkeit und Sauberkeit kommt das größere Absorptionsvermögen des Wismutschwarzes im Ultraroten hinzu. Die Durchlässigkeit von Flammenruß ist nach Barnes[5]) im Gebiet 20 bis 130 μ 40 bis 20% größer als bei Wismutruß.

---

[1]) H. Willenberg, ZS. f. Phys. **74**, 668—672, 1932.

[2]) Hergestellt von der Firma Dr. Fraenkel, Dr. Landau in Berlin-Oberschöneweide. (Auch das weniger flüchtige $C_{16}H_{34}$ käme in Betracht.)

[3]) H. Willenberg, ZS. f. Phys. **74**, 672, 1932.

[4]) A. H. Pfund, Rev. Scient. Instr. **7**, 397, 1930.

[5]) R. Bowling Barnes, Phys. Rev. **39**, 574, 1932.

Die Berußungsmethode durch Verdampfen bedeutet einen wesentlichen Fortschritt zur Herstellung möglichst fehlerfreier Aufnahmeplatten.

Die hier mitgeteilten Untersuchungen zur technischen Vervollkommnung der Ultrarotphotographie konnten äußerer Umstände wegen nicht so weit geführt werden, wie ursprünglich beabsichtigt war. Sie machen daher weder Anspruch auf Endgültigkeit noch auf Vollständigkeit.

Herrn Prof. Dr. Czerny danken wir für die Anregung und Förderung der Untersuchung, Herrn Prof. Dr. Pringsheim für die freundliche Überlassung seines Laboratoriums.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, April 1932.

Verdampfungserscheinungen an Quecksilberteilchen und ihr Einfluß auf die Messung des elektrischen Elementarquantums[1]).

Von **Rudolf Nestle** in Stuttgart.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1932.)

Durch Rechnung und Experiment ergibt sich für „normale" verdampfende Hg-Teilchen näherungsweise lineare Massenabnahme; hieraus läßt sich der Diffusionskoeffizient von Hg-Dampf in verschiedenen Gasen größenordnungsmäßig bestimmen. Unterschreitungen des Millikanschen Ladungswertes treten nur an Teilchen auf, deren Verdampfung, insbesondere bei Funkenzerstäubung, durch chemische Einwirkung des umgebenden Gases, wie Sauerstoff oder aktiven Stickstoffs, verhindert wird. Ein kritischer Radius, unterhalb dessen nach seitherigen Arbeiten erst Unterschreitungen auftreten sollten, existiert nicht, da ebenso bei großen stabilen Teilchen Unterschreitungen vorkommen können. In einem Edelgas wie Argon werden auch bei Funkenzerstäubung nur verdampfende, meist „normale" Teilchen beobachtet.

§ 1. Einleitung. Zahlreiche Ladungsmessungen an kleinen Teilchen nach der Millikanschen Methode ließen immer deutlicher erkennen, daß die von Ehrenhaft und seinen Mitarbeitern gemessenen Unterschreitungen des Millikanschen Wertes der Elementarladung in Besonderheiten der zur Untersuchung gelangten Einzelteilchen begründet sein mußten. Verschiedenen Beobachtern war es nicht entgangen, daß die nach der Millikanschen Methode untersuchten Teilchen im wesentlichen in zwei Gruppen zerfielen, in solche mit konstanter Masse und in solche, deren Masse mit der Zeit abnahm. Letztere wurden anfangs von manchen Beobachtern als für die Untersuchung ungeeignet ausgeschieden; erst Regener und Sanzenbacher[2]) widmeten ihre Aufmerksamkeit gerade solchen Teilchen, wobei es ihnen gelang, den Beweis für die Unwirklichkeit der gemessenen Unterschreitungswerte zu erbringen, ohne jedoch eine befriedigende Erklärung für das verschiedenartige Verhalten der Einzelteilchen geben zu können.

So lag es nahe, in Fortführung der Sanzenbacherschen Versuche die Versuchsbedingungen zu variieren mit dem Ziel, die mannigfach gemessenen Unterschreitungen des Elementarquantums zu erklären als Folge

---

[1]) Gekürzte Bearbeitung der Stuttgarter Dissertation 1930. Siehe auch K. Schäfer, nachfolgende Abhandlung; ZS. f. Phys. **77**, 198, 1932.

[2]) R. Sanzenbacher, ZS. f. Phys. **39**, 251, 1926.

bisher unberücksichtigt gebliebener Besonderheiten solcher Teilchen, deren Beobachtung nicht auf den normalen Wert des Elementarquantums führte.

§ 2. Folgerungen aus der Arbeit von Sanzenbacher. Das Ergebnis der Sanzenbacherschen Arbeit ist kurz folgendes. An verdampfenden Quecksilberteilchen treten unabhängig vom Radius keinerlei Unterschreitungen auf; an stabilen Quecksilberteilchen dagegen ergeben sich Werte des Elementarquantums, die wesentlich unterhalb des Millikanschen Zahlenwertes liegen. Hiebei besteht eine Abhängigkeit vom Radius in dem Sinne, daß oberhalb eines Radius von rund $20 \cdot 10^{-6}$ cm (dem sogenannten kritischen Radius) im allgemeinen nur noch Normalwerte für das Elementarquantum gefunden werden. Ehrenhaft und seine Mitarbeiter gingen nun insbesondere darauf aus, nur möglichst kleine Teilchen zu beobachten in der Annahme, daß gerade auf den kleinsten Teilchen auch die kleinsten Ladungen zu finden seien. Dies führte dazu, daß bei einer systematischen Auswahl von kleinsten Teilchen unter den gegebenen Versuchsbedingungen der Beobachter überhaupt fast nur stabile Teilchen vorfinden konnte. Die vielfach gefundene Abhängigkeit der Unterschreitungen vom Radius ist nicht zum wenigsten gerade dadurch zu erklären, daß unter den Teilchen mit kleinem Radius meist nur stabile Teilchen zur Messung gelangten, während unter den größeren sich meist langsam verdampfende befanden, was bei genügend langer Beobachtung wohl hätte festgestellt werden können. Das Verdienst Regeners und Sanzenbachers ist es nun, eine eventuelle Abhängigkeit der Elementarladung vom Radius nicht dadurch feststellen zu wollen, daß man verschiedene Teilchen verschiedener Größe zur Beobachtung verwandte, vielmehr, daß man ein und dasselbe Teilchen, während es verdampfte, auf die Abhängigkeit des Ladungswertes vom Radius untersuchte. In den meisten Fällen ergeben die Sanzenbacherschen Messungen normale Werte des Elementarquantums unabhängig vom Radius bis herab zu den kleinsten Radien, die sonst auf Unterschreitungen geführt haben. Damit liegt es nahe, den Verdampfungsvorgang als Kriterium dafür zu betrachten, ob ein Teilchen zur Beobachtung gelangt ist, welches als aus reinem Quecksilber bestehend angesehen werden kann, für welches also bei der Berechnung der normale Wert der Quecksilberdichte eingesetzt werden darf. Die Massenkonstanz der stabilen Teilchen kann nun gedeutet werden als Folge einer Störung des Verdampfungsvorgangs durch Ausbildung einer Oberflächenschicht irgendwelcher Art. Aus der Tatsache der Verdampfung eines Teilchens ist nun allerdings noch nicht ohne weiteres darauf zu schließen, daß das Teilchen aus reinem Quecksilber bestehe. Ergaben doch die Messungen

Sanzenbachers, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit der Teilchen sehr verschieden ist, daß vor allem bei kleinen Radien die Verdampfung teils asymptotisch aufhört, teils immer rascher vor sich geht. Es kann hier nur angenommen werden, daß bei den langsamer verdampfenden Teilchen der Verdampfungsvorgang partiell gestört ist. Für die Beurteilung der beobachteten Teilchen ergibt sich somit vor allem die Notwendigkeit, auf Grund angenäherter theoretischer Überlegungen den ungestörten Verdampfungsvorgang abzuleiten.

§ 3. Der ungestörte Verdampfungsvorgang ergibt sich auf Grund theoretischer Überlegungen näherungsweise als stationärer Diffusionsvorgang. Die Beziehung zwischen Oberflächenkrümmung und Dampfdruck wurde zuerst von W. Thomson abgeleitet. Er erhielt, unter der Annahme, daß die Oberflächenspannung mit dem Radius nicht variiere:

$$p_a - p_\infty = d\,p_a = \frac{2S \cdot \varrho_{Da}}{a\,(\varrho_{Fl} - \varrho_{Da})} = \frac{2S \cdot \varrho_{Da}}{a \cdot \varrho_{Fl}}.$$

ϱ_{Da} = Dichte des Dampfes; ϱ_{Fl} = Dichte der Flüssigkeit, S = Oberflächenspannung.

Im folgenden soll versucht werden, den Verdampfungsvorgang auf Grund der Diffusionstheorie rechnerisch zu erfassen. Zunächst werde die vereinfachende Annahme gemacht: Eine Quecksilberkugel vom Radius a und dem entsprechenden Überdruck dp_a schwebe im Raum; es sei dafür gesorgt, daß die Kugel trotz Verdampfung stets denselben Radius behalte (etwa dadurch, daß sie sich am Ende einer Kapillare befinde). Ist r die Entfernung vom Kugelmittelpunkt, p_∞ der Dampfdruck einer ebenen Quecksilberoberfläche, bestehen außerdem für den Diffusionsvorgang die Randbedingungen: für $r = \infty$ ist $p = p_\infty$ und für $r = a$ ist $p_a = p_\infty + dp_a$ (letzteres gilt nur angenähert, da der Dampfdruck an der Teilchenoberfläche etwas kleiner ist, entsprechend der Differenz der von dem Teilchen wegdiffundierenden und zum Teilchen hindiffundierenden Moleküle), so handelt es sich, da ja die Randbedingungen von der Zeit unabhängig sind, um einen stationären Diffusionsvorgang, für welchen die bekannte Differentialgleichung angesetzt werden kann:

$$\Delta p = 0.$$

Das Problem ist nun dasselbe wie die Potentialverteilung um eine elektrisch geladene Kugel; den Äquipotentialflächen entsprechen hier die Niveauflächen gleichen Drucks. Die Integration ergibt: $p = \frac{A}{r} + B$. Die

Konstanten A und B sind durch die Randbedingungen bestimmt. Aus $r = \infty$ und $p = p_\infty$ folgt: $B = p_\infty$, aus $r = a$ und $p = p_a$ und $B = p_\infty$ folgt $A = (p_a - p_\infty)\, a$, also

$$v = \frac{a\,(p_a - p_\infty)}{r} + p_\infty.$$

Setzt man für $p^a - p_\infty = dp_a$ den aus der Thomsonschen Formel sich ergebenden Wert ein, so erhält man, da $dp_a = \frac{c}{a}$, wo $c = \frac{2S \cdot \varrho_{Da}}{\varrho_{Fl}}$,

$$p = \frac{c}{r} + p_\infty. \tag{1}$$

Der Dampfdruck ändert sich also bei der Annahme eines konstanten Teilchenradius mit der Entfernung vom Kugelmittelpunkt nach demselben Gesetz, wie es Thomson für die Abhängigkeit des Dampfdrucks vom Kugelradius abgeleitet hat. Sieht man jetzt von der Annahme ab, daß der Kugelradius konstant gehalten werde, so steigt infolge der Verdampfung mit kleiner werdendem Radius der Dampfdruck entsprechend der Thomsonschen Beziehung an, d. h. an der bisherigen Dampfdruckverteilung ändert sich nichts, da es ja eben auch, wie oben abgeleitet, die Thomsonsche Beziehung ist, welche sie bedingt. Es braucht also nur die Kurve der Dampfdruckverteilung, wie sie für den Fall bei konstantem Kugelradius abgeleitet wurde, auch für $r < a$ verlängert werden, und man bekommt die jeweilige Dampfdruckverteilung in der Umgebung des Teilchens bei jedem Radius, den es gerade während des Verdampfens erreicht hat; d. h. die Dampfdruckverteilung in der Umgebung des Teilchens bis zu der im unendlichen gedachten ebenen Quecksilberoberfläche ist während des ganzen Verdampfungsvorgangs unabhängig vom jeweiligen Radius des Teilchens, also auch unabhängig von der Zeit. Man hat somit den Fall eines rein stationären Diffusionsvorgangs vor sich.

Nun kann ohne weiteres die Verdampfungsgeschwindigkeit berechnet werden. Ist der Diffusionsvorgang stationär, so muß der in der Sekunde durch die Hüllfläche gehende Diffusionsstrom i konstant sein. Es gilt die Gleichung:

$$i = D \cdot \frac{d\varrho}{dr} \cdot O.$$

D Diffusionskoeffizient des Quecksilberdampfes in dem betreffenden Gas, O Oberfläche des verdampfenden Teilchens = Hüllfläche, ϱ Dichte des Quecksilberdampfes.

Nun ist ja i nichts anderes als die Massenänderung des verdampfenden Teilchens pro Sekunde, also: $i = \frac{dm}{dt}$. Aus Gleichung (1) erhält man durch Differentiation:

$$\frac{d\varrho}{dr} = \frac{\mu}{RT}\frac{dp}{dr} = -\frac{c}{r^2}\cdot\frac{\mu}{RT}.$$

μ Molekulargewicht, R Gaskonstante, T absolute Temperatur.

Setzt man an der Teilchenoberfläche $r = a$, so ist

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{\mu}{RT}\cdot D\cdot\frac{c}{a^2}\cdot 4\pi a^2 = -\frac{\mu}{RT}4\pi c\cdot D = \text{const.}$$

Der Radius des Teilchens fällt heraus, die Masse des verdampfenden Teilchens muß also linear mit der Zeit abnehmen, wenn die bei der Ableitung gemachten Annahmen näherungsweise richtig sind. Durch Integration ergibt sich:

$$m = m_0 - \left(\frac{\mu}{RT}4\pi c\right)Dt. \qquad (2)$$

m_0 Anfangsmasse des Teilchens für $t = 0$.

Die Masse des Teilchens nimmt also um $\left(4\pi c\,\frac{\mu}{RT}\right)\cdot D$ g/sec ab. Ihr zeitlicher Verlauf wird dargestellt durch eine Gerade, deren Neigung wesentlich bestimmt ist durch den Diffusionskoeffizienten D des Quecksilberdampfes (natürlich auch durch die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks einer ebenen Quecksilberoberfläche, der ja in die Thomsonsche Beziehung eingeht). Löst man Gleichung (2) nach dem Teilchenradius a auf, so erhält man für die zeitliche Abhängigkeit des Radius:

$$a = \sqrt[3]{a_0^3 - \frac{\mu}{RT}\frac{3c}{\varrho_{Fl}}D\cdot t}.$$

Es ist jedoch anschaulicher, den zeitlichen Massenverlauf graphisch darzustellen, da hierdurch ohne weiteres angenähert erkannt wird, ob bei einem Teilchen der ungestörte Verdampfungsvorgang vorliegt.

Um die wirkliche Verdampfungszeit eines Teilchens zu bestimmen, ist es notwendig, den Diffusionskoeffizienten des Quecksilberdampfes in dem umgebenden Gas zu kennen (siehe unten).

Bei der Ableitung lag die Annahme zugrunde, daß mit r gegen unendlich der Dampfdruck sich dem einer ebenen Quecksilberoberfläche nähere. Diese Annahme ist unter den bei den Messungen auftretenden Bedingungen zulässig, da einerseits die Dimensionen des Meßkondensators im Vergleich

zu den Teilchenradien groß sind, andererseits auf den Kondensatorplatten sich durch Zusammenfließen vieler kleiner kondensierter Teilchen ein gleichmäßiger ebener Quecksilberüberzug ausbildet.

Durch die Bewegung der Teilchen wird kein merkbarer Einfluß auf die Verdampfung ausgeübt. (Daß die Ladung die Verdampfung nicht merkbar beeinflußt, ist bekannt.)

§ 4. Plan der experimentellen Untersuchung; Definition der „normalen" und der „gestörten" Teilchen. Sanzenbacher findet in Kohlensäure stabile Teilchen, welche auf Unterschreitungen führen; er findet sehr viele, teils rascher, teils langsamer verdampfende Teilchen; keines zeigt jedoch auch

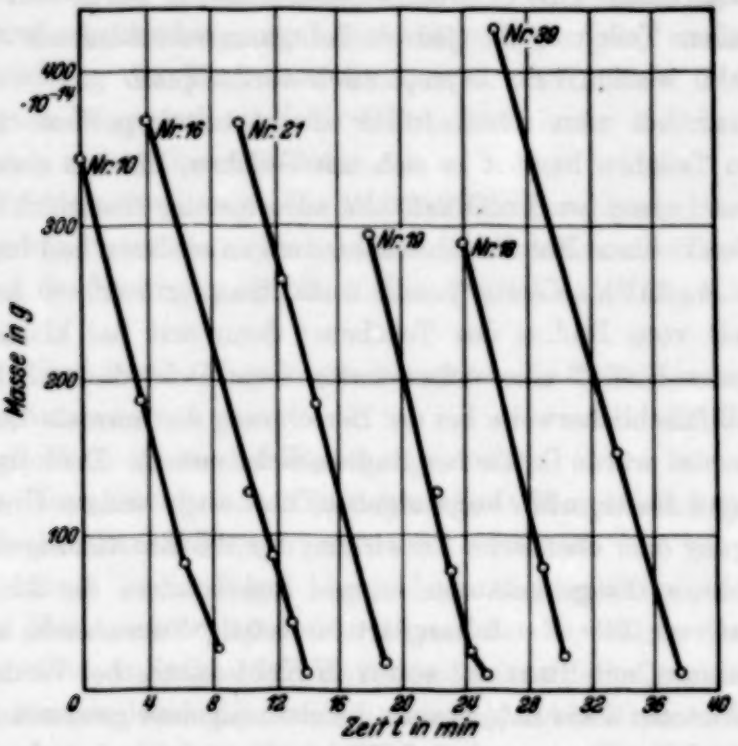


Fig. 1.
Darstellung der Massenabnahme einiger von Sanzenbacher in Luft gemessener normal verdampfender Hg-Teilchen.

nur angenähert die auf Grund des vorigen Abschnitts zu erwartende lineare Massenabnahme. In Luft findet er dieselbe Mannigfaltigkeit, nur mit dem Unterschied, daß eine größere Anzahl von Teilchen, nämlich diejenigen, welche am raschesten verdampfen, bis zu kleinen Radien herab konstante Massenabnahme erkennen lassen. Trägt man statt des Radius der Teilchen die Masse in Funktion der Zeit auf, wie es in Fig. 1 geschehen ist für einige von Sanzenbacher in Luft beobachtete Teilchen, so erkennt man die gute Übereinstimmung mit der von der Theorie verlangten Linearität.

Die Teilchen, die ungefähr bei derselben Temperatur zur Beobachtung gelangten, verdampfen fast völlig identisch und führen durchweg auf den normalen Wert des Elementarquantums. Aus dem seitherigen kann somit mit Recht geschlossen werden: Für Quecksilberteilchen bestehen die beiden Grenzfälle, auf der einen Seite die „normal" verdampfenden Teilchen, wie von nun ab diejenigen genannt werden sollen, welche, von den ganz kleinen Radien abgesehen, lineare Massenabnahme zeigen, die also völlig ungestört der Thomsonschen Beziehung entsprechend verdampfen und damit als aus reinem Quecksilber bestehend angesehen werden können, auf der anderen Seite die stabilen Teilchen, die auf Unterschreitungen führen. Dazwischen gibt es Übergangszustände in Form von langsamer verdampfenden Teilchen, die jedoch bei ganz verschiedener Größe allmählich stabil werden bzw. asymptotisch verdampfen.

Regener hat nun schon früher die Arbeitshypothese aufgestellt: Bei stabilen Teilchen handelt es sich um Teilchen, die aus einem Quecksilberkern und einer an der Oberfläche adsorbierten Gasschicht bestehen. Daraus ließen sich zur Not die Unterschreitungen erklären und insbesondere deren von Radel[1]), König[2]) und auch Sanzenbacher konstatierte Abhängigkeit vom Radius des Teilchens; denn erst bei kleinen Radien würde sich der Einfluß einer adsorbierten Gasschicht dadurch bemerkbar machen, daß fälschlicherweise bei der Berechnung die normale Quecksilberdichte eingesetzt würde (kritischer Radius, siehe unten). Doch haben schon die Messungen Sanzenbachers ergeben, daß auch andere Ursachen wie Verunreinigung oder chemische Einwirkung für die Entstehung einer Oberflächenschicht in Frage kommen, worauf insbesondere die Abhängigkeit der Teilchen von ihrer Entstehungsart hinweist. Vorversuche ergaben in Übereinstimmung mit Sanzenbacher in Kohlensäure bei Verdampfungserzeugung etwa nur 5 bis 10% stabile Teilchen (in einer gewissen Abhängigkeit vom Grad der Erhitzung), bei Funkenzerstäubung jedoch annähernd 100%. Auf Grund dieser außerordentlichen Abhängigkeit der Teilchen von ihrer Erzeugungsart ergab sich als Plan der weiteren experimentellen Untersuchung: Unter sehr sauberen Bedingungen sollten in ein und demselben Gas unter den gleichen Verhältnissen sowohl durch Erhitzen als auch durch Funkenzerstäubung Teilchen erzeugt werden. Das Hauptaugenmerk war im Verlauf der Messungen darauf zu richten, ob die Abhängigkeit der Teilchen von ihrer Erzeugungsart in der individuellen Natur des Gases begründet ist, also in einer etwaigen chemischen Beeinflussung

[1]) E. Radel, ZS. f. Phys. **3**, 63, 1920.
[2]) M. König, ebenda **11**, 253, 1922.

oder in anderen allgemeineren Vorgängen, die jedoch in verschiedenen Gasen keine wesentlich verschiedenen Resultate erwarten ließen. Es soll untersucht werden, ob sich die beiden Erzeugungsarten in den verschiedenen Gasen stets so verschieden zueinander verhalten, wie es schon auf Grund der Vorversuche in Kohlensäure festgestellt wurde. Es sollen endlich solche Bedingungen hergestellt werden, welche die Erzeugung von normalen Teilchen ermöglichen.

Außer Kohlensäure wurde als weiteres Gas Stickstoff, welches als chemisch ziemlich indifferent angesehen werden kann, vorgesehen, sowie Argon.

Vorversuche, die gemacht wurden unter Vermeidung jeglicher Fettdämpfe durch Anwendung von Quecksilberdichtungen, sowie Versuche zur Untersuchung des Einflusses der von einem Teilchen in einem Gas zurückgelegten Wegstrecke auf die Beschaffenheit der Teilchenoberfläche ergaben keine neuen Gesichtspunkte.

§ 5. Versuchsanordnung. Die Meßmethode war dieselbe, wie sie schon früher angewandt wurde. Neu konstruiert wurden die Beobachtungskammer und das Erzeugungsgefäß. Leitend waren dabei folgende Gesichtspunkte:

1. Möglichst kurze Wegstrecke vom Ort der Teilchenerzeugung bis zur Beobachtungsstelle.

2. Möglichkeit zu rascher Reinigung.

3. Zur Vermeidung von Gasströmungen Temperaturkonstanz und klarer, einfacher Beobachtungsraum.

Die Kammer ist in Fig. 2 abgebildet. Sie besteht aus den beiden kreisrunden Kondensatorplatten von 15 mm Stärke, 32 mm Durchmesser, aus nicht rostendem Stahl. Die Platten sind durch ein Quarzviereck voneinander isoliert, welches gleichzeitig ihren Abstand bestimmt. Das Quarzviereck hat plan geschliffene Flächen, mit denen es auf die Platten vakuumdicht aufgekittet ist. Der Plattenabstand schwankte je nach dem verwendeten Quarzviereck zwischen 2,2 und 2,6 mm. Um eine gute Dunkelfeldbeleuchtung zu erzielen, war es notwendig, die Platten zu berußen. Die Zuführung der Teilchen geschah durch eine kleine, an der oberen Platte seitlich angebrachte Bohrung von 1 mm, die im Innern der Platte in einen weiteren Kanal mündete, in welchen der Metallschliff S_1 eingeschraubt und vakuumdicht eingekittet war. Entsprechend befindet sich auf der unteren Platte, auf der anderen Seite des Kondensators, eine Bohrung, welche die Verbindung mit dem unteren Schliff S_2 herstellt. Mit Hilfe der beiden Metallschliffe, die in zwei entsprechende Quarzschliffe eingeführt

werden konnten, war es ohne weiteres möglich, die Kammer herauszunehmen. An den oberen Schliff schloß sich unmittelbar das Erzeugungsgefäß an, welches seinerseits wieder durch einen weiteren Schliff mit der übrigen Apparatur verbunden war. An den unteren Schliff S_2 war die Vakuumseite angeschlossen. Wurde ein Hahn kurz geöffnet, so strömte durch eine eingeschmolzene Kapillare Gas aus, wobei die Teilchen vom Erzeugungsort in die Beobachtungskammer gelangten. Die Kammer selbst wurde von einem Stativträger T zusammengehalten. Die untere Platte ruhte

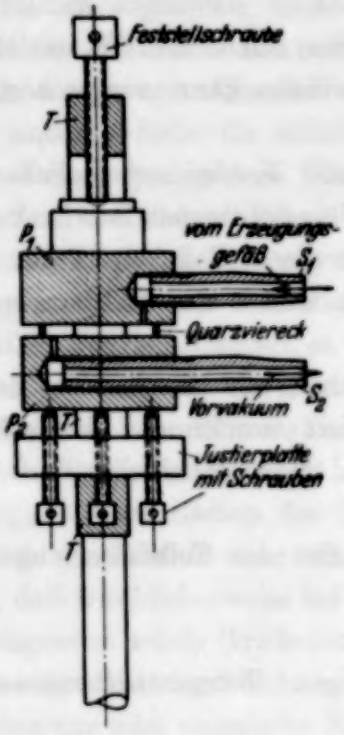


Fig. 2.
Beobachtungskammer.

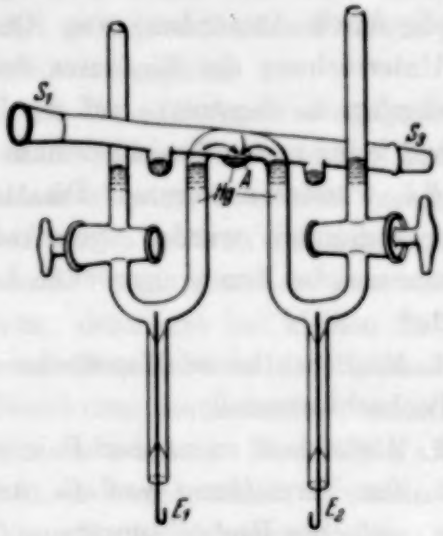


Fig. 3.
Quarzgefäß zur Erzeugung von Hg-Teilchen durch Funkenzerstäubung und Verdampfung.

auf drei Justierschrauben mit deren Hilfe die Kammer horizontal eingestellt werden konnte.

Das Erzeugungsgefäß für die Teilchen (Fig. 3). Aus Reinlichkeitsgründen wurde ein Gefäß aus Quarz angefertigt. Seitlich sind zwei mit Quecksilber gefüllte U-Röhren angeschmolzen. Um einen sicheren Gebrauch des Gefäßes unabhängig vom äußeren Barometerdruck zu garantieren, mußten an den U-Röhren Hähne angebracht werden, die eine beliebige Höheneinstellung der Quecksilberoberflächen, zwischen denen Funken übergehen sollten, ermöglichten. An den U-Röhren sind unten Quarzröhrchen angeschmolzen, in welche die Spannungszuführungsdrähte EE, zwei Wolframdrähte, eingeschmolzen sind. Der Funken geht jeweils über zwischen den beiden Quecksilberoberflächen in den U-Röhren einerseits, und einem in der Ausbuchtung A des Hauptrohres befindlichen Quecksilbertropfen

andererseits (siehe Pfeile in der Fig. 3). An dem Hauptrohr befinden sich noch zwei Vorratsgefäße V für Verdampfungserzeugung. Die Verbindung des Gefäßes mit der Apparatur und der Kammer geschah durch die beiden Schliffe $S_1 S_2$. So konnte das Erzeugungsgefäß zwecks rascher Reinigung jederzeit aus der Apparatur herausgenommen werden. Ein kräftiger Funkeninduktor ermöglichte Entladungen beträchtlicher Intensität.

Der optische und elektrische Teil der Anordnung ist im wesentlichen derselbe wie bei Sanzenbacher (siehe dort).

Es seien noch einige allgemeine Bemerkungen über den Gang der Messungen hinzugefügt.

Das Quecksilber, welches zur Verwendung kam, war „Quecksilber Kahlbaum zur Analyse".

Die durch Verdampfungserzeugung gewonnenen Teilchen waren in der Mehrzahl ungeladen. Ladung und Umladung der Teilchen erfolgte durch ein Mesothorpräparat. Die Umladefähigkeit der Teilchen war in den einzelnen Gasen sehr verschieden, jedoch meist mit der Tendenz zu geringerer Ladung. Bei sehr kleinen Teilchen war eine Umladung, entsprechend ihrer kleinen Oberfläche, nicht immer zu erreichen. Die Teilchen zeigten allgemein unabhängig vom Radius eine konstante Wanderungsgeschwindigkeit in der Beleuchtungsrichtung. Die Ursache hierzu dürfte wohl in einem Zusammenwirken von Lichtdruck und radiometrischen Reaktionskräften zu suchen sein. Ein Hinauswandern der Teilchen aus dem Beobachtungsfeld konnte durch geringste thermische Einwirkung auf irgendeinen nicht direkt bei der Kammer liegenden Teil der Apparatur leicht vermieden werden. Ein Einfluß auf die Verdampfung wurde dadurch nicht ausgeübt.

Die Beobachtung der Teilchen erfolgte durch Messung von Fall- und Steigzeit, und zwar wurden stets die paarweise zueinander gehörenden Werte in direkter Aufeinanderfolge bestimmt. Hatte das Teilchen noch eine kleine Fallzeit, so machte dies keine Schwierigkeit. Da sich jedoch die Fall- und Steigzeiten bei kleinen Radien in ganz anderem Maße ändern, mußte hier das Feld so abgeglichen sein, daß die Steigzeit nur einen Bruchteil der Fallzeit ausmachte, jedoch immer noch ohne zu großen prozentualen Fehler meßbar war. Da man bei verdampfenden Teilchen naturgemäß für *einen* Radius auch nur *ein* Wertepaar für die Auswertung zur Verfügung hat, welches in seiner Meßgenauigkeit durch die schon sehr früh einsetzende Brownsche Bewegung stark beeinträchtigt ist, so sind damit beträchtliche Schwankungen hinsichtlich der ermittelten Elementarladung durchaus erklärbar. Bei stabilen Teilchen kann stets eine mittlere Fall- und Steigzeit

errechnet werden, weshalb der gemeinsame Teiler der verschiedenen Ladungswerte weit kleineren Schwankungen unterworfen ist (aus eben diesem Grund läßt sich auch die Atomistik der Elektrizität an stabilen Teilchen schöner demonstrieren).

Für jedes Teilchen wurde noch der Druck und die Temperatur der Kammer bestimmt.

§ 6. Zur Berechnung von Masse und Ladung. Die Auswertung der Teilchen erfolgte auf Grund der Messung von Fall- und Steigzeit, der jeweiligen Feldstärke, von Druck und Temperatur unter Anwendung des Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetzes:

$$R = \frac{6\pi a\eta \cdot v}{1 + A \cdot \frac{l}{a}}.$$

A Cunninghamscher Korrektionsfaktor, η innerer Reibungskoeffizient, l freie Weglänge, v Geschwindigkeit.

Eine sichere theoretische Begründung für den Zahlenwert des Faktors A läßt sich nicht geben. Doch haben die vielen experimentellen Arbeiten, die sich mit der Aufstellung des Widerstandsgesetzes abgegeben haben, die Möglichkeit einer experimentellen Bestimmung des Faktors A gezeigt, wobei sich eine Abhängigkeit des Faktors A von dem umgebenden Gas und dem Verhältnis l/a ergab. So fand Mattauch[1]) in Übereinstimmung mit anderen Beobachtern für A die Beziehung:

$$A = A' + B \cdot e^{-c\frac{a}{l}}.$$

Durch Mattauchs Ableitung des Widerstandsgesetzes ohne irgendwelche Annahme über Größe und Natur der Teilchenladung ist eindeutig festgestellt, daß größere Unterschreitungen der Elementarladung ihre Ursache nicht in einem Versagen des Korrektionsgliedes haben können. Der Einfluß eines falschen Faktors A würde sich nur durch einen leichten Gang der Elementarladung mit abnehmendem Radius zu erkennen geben. Die Berechnung der Teilchen wurde deshalb in derselben Weise vorgenommen wie bei Sanzenbacher (siehe dort). Die Zahlenwerte der Konstanten werden jeweils angegeben (siehe unten).

Bei der Berechnung wurden für die Korrektionsglieder $Al/2$ und $(Al/2)^2$ Tabellen angelegt, welche gestatteten, innerhalb eines Temperaturbereichs von 15 bis 25° und eines Druckbereichs von 680 bis 740 mm den jeweiligen Wert der Korrektionsglieder zu entnehmen.

---

[1]) J. Mattauch, ZS. f. Phys. **32**, 439, 1925.

§ 7. Meßergebnisse in Kohlensäure. 1. Normale Teilchen. Die Kohlensäure wurde in einem Kippapparat erzeugt, mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet und durch ein Glaswollefilter von Staubteilchen gereinigt.

Gleich unter den ersten bei Verdampfungserzeugung zur Beobachtung gelangten Teilchen fanden sich zahlreiche, die nicht wie bei Sanzenbacher asymptotisch, sondern mit abnehmendem Radius immer rascher verdampften. Trägt man ihre Masse in Funktion der Zeit auf, so zeigen sie lineare Massenabnahme (Fig. 4). Unterschiede in der Neigung der Geraden sind auf verschiedene Temperatur zurückzuführen. Im allgemeinen wird sich die Gerade nicht bis zur Abszisse verlängern lassen, da bei sehr kleinen Radien größere Abweichungen von der nur näherungsweise durch Rechnung begründeten Linearität zu erwarten sind. (Auch ist hier eine genaue Messung nicht mehr möglich.)

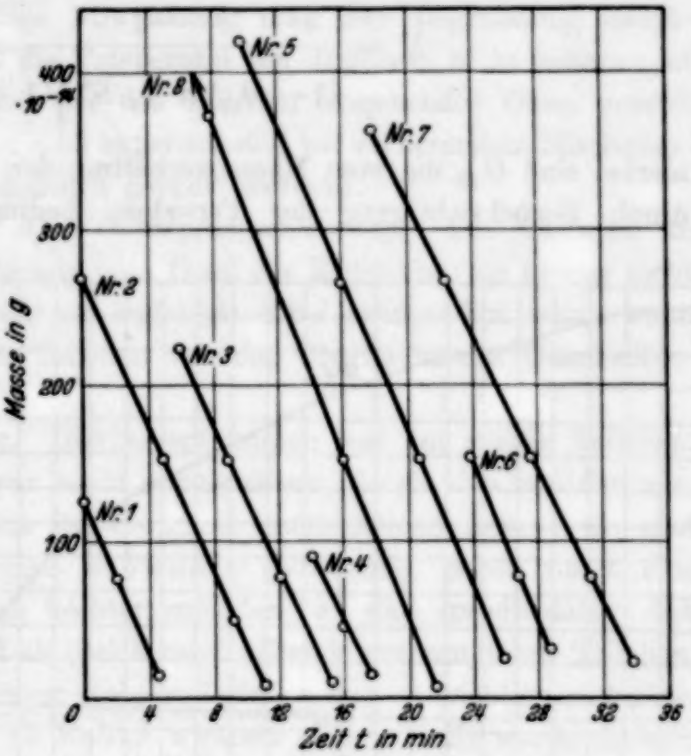


Fig. 4.
Massenabnahme durch Verdampfung erzeugter normal verdampfender Hg-Teilchen in CO_2.

Nachdem also auch in Kohlensäure normale Teilchen zur Beobachtung gelangt sind, müssen alle die von Sanzenbacher gemessenen Teilchen, die infolge ihrer asymptotischen Verdampfungskurve als für Kohlensäure charakteristisch bezeichnet wurden, in ihrer Verdampfungsmöglichkeit gestört sein. Diese normalen Teilchen zeigen durchweg Ladungswerte, die sich mit dem Millikanschen Wert in Einklang bringen lassen (siehe Fig. 5, wo für zwei normale Teilchen Ladung und Radius dargestellt sind).

2. Bestimmung des Diffusionskoeffizienten. Für die Beurteilung des Verdampfungsvorgangs ist es wesentlich, den Diffusionskoeffizienten, wie er sich auf Grund der Theorie von Jeans[1]) durch Berechnung ergibt, zu

[1]) J. Jeans, Dynamische Theorie der Gase.

vergleichen mit dem aus den Verdampfungserscheinungen der Quecksilberteilchen abgeleiteten. Jeans hat unter Berücksichtigung des mittleren Effekts der Persistenz der Geschwindigkeit eines Gasmoleküls, d. h. der Aufrechterhaltung einer Geschwindigkeitskomponente nach dem Stoß in der Richtung der Molekülbahn vor dem Stoß, für den Diffusionskoeffizienten die Formel aufgestellt:

$$D = \frac{1}{3} \frac{\nu_1 \lambda_2 \bar{c}_2 + \nu_2 \lambda_1 \bar{c}_1}{\nu_1 + \nu_2}.$$

ν = Molekülzahl. Für ν_1 (Quecksilber) $\to 0$ wird

$$D = \frac{1}{3} \frac{\nu_2 \lambda_1 \bar{c}_1}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{1}{3} \lambda_1 \bar{c}_1,$$

wo $\bar{c}$ = mittlere Geschwindigkeit und

$$\lambda_1 = \frac{1}{(1 - \Theta_{12})\, \pi \cdot \nu_2 \cdot S^2 \sqrt{1 + \frac{m_1}{m_2}}};$$

hierbei sind Θ_{12} die vom Massenverhältnis der Molekülarten abhängigen, durch Berücksichtigung der Persistenz bedingten Korrektionsfaktoren

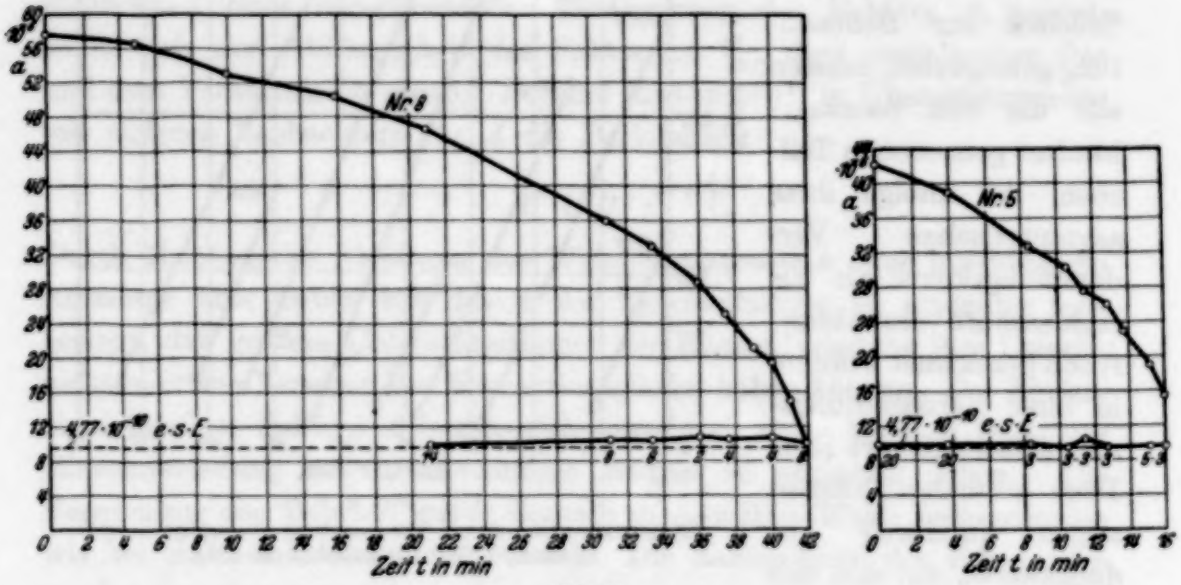


Fig. 5.
In CO_2 durch Verdampfung erzeugte normal verdampfende Hg-Teilchen. (Die ganzen Zahlen bedeuten den gemessenen Ladungswert als vielfachen des Elementarquantums).

(siehe Jeans, S. 339, 399), s Moleküldurchmesser, $S = \frac{s_1 + s_2}{2}$. Durch Einsetzen der entsprechenden Zahlenwerte erhält man für den Diffusionskoeffizienten des Quecksilberdampfes in Kohlensäure bei 730 mm Druck

und $v_1 \to 0$: $D = 0{,}08\,[\mathrm{cm^2\,sec^{-1}}]$ (die eingesetzten Zahlenwerte beziehen sich stets auf 20°).

Aus den in Kohlensäure bei 20° gemessenen normalen Teilchen ergibt sich bei einer mittleren Verdampfungszeit von 6 Minuten für eine Masse, die einem Teilchen vom Radius $a = 30 \cdot 10^{-6}$ cm entspricht, eine sekundliche Massenabnahme von $i = 4{,}25 \cdot 10^{-15}$ g. Aus Gleichung (2) folgt: $i = -Dc\,4\pi\,\frac{\mu}{RT}$, wo $c = \frac{2S \cdot \varrho_{Da}}{\varrho_{Fl}}$, somit der Diffusionskoeffizient:

$$D = 0{,}04\,[\mathrm{cm^2\,sec^{-1}}].$$

Der experimentell aus dem Verdampfungsverlauf normaler Teilchen bestimmte Diffusionskoeffizient stimmt also größenordnungsmäßig mit dem aus der Theorie von Jeans sich ergebenden Wert verhältnismäßig gut überein. Die zahlenmäßige Abweichung mag ihre Begründung hauptsächlich darin haben, daß die Temperatur des Teilchens nicht bekannt ist und hierfür die Temperatur des das Teilchen umgebenden Gases gesetzt wird (die Jeanssche Theorie ist experimentell bei variierendem Mischungsverhältnis schon verschiedentlich geprüft worden).

3. Stabile Teilchen. a) Verdampfungserzeugung. Die Ausbeute an stabilen Teilchen war abhängig vom Grad der Erhitzung; sie betrug nicht mehr als 5 bis 10% und war am ergiebigsten bei geringer Erhitzung, wenn anzunehmen war, daß die Teilchen von der Oberfläche des Quecksilbervorrats stammten.

b) Funkenzerstäubung. Hierbei entstanden fast nur stabile Teilchen. Ihr prozentualer Anteil war leicht abzuschätzen, da sie sich von den verdampfenden Teilchen ohne Schwierigkeit unterscheiden ließen; sie sind heller, zeigen eine geringere Brownsche Bewegung, haben meist eine rötliche Farbe, lassen sich leichter umladen; all dies spricht dafür, daß diese Teilchen größer sind als gleich rasch fallende verdampfende Teilchen. Für die Erklärung der Natur stabiler Teilchen war es wichtig zu prüfen, ob der sogenannte kritische Radius wirklich reell ist. Es wurde deshalb Wert gelegt auf große stabile Teilchen, die, allerdings nur in prozentual geringer Zahl, durch besonders starke Entladung zu erzeugen gelang. Dabei fanden sich zahlreiche Teilchen, die auf Unterschreitungen führten und weit außerhalb des Bereiches lagen, innerhalb dessen die Unterschreitungen bisher gemessen wurden. In Fig. 6 sind die nach dem Stokes-Cunninghamschen Gesetz berechneten scheinbaren Radien und die zugehörigen Ladungswerte aufgetragen, außerdem die von König[1]) angegebene

[1]) M. König, ZS. f. Phys. **11**, 253, 1922.

Kurve, welche die Abhängigkeit der Ladung vom Radius darstellen sollte. Das größte stabile Teilchen, das gemessen wurde, hat einen scheinbaren Radius von $44 \cdot 10^{-6}$ cm, ist also mehr als doppelt so groß wie die Teilchen mit kritischem Radius, und zeigt dabei noch einen Unterschreitungswert von $3{,}2 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. Fig. 6 zeigt, daß an stabilen Teilchen praktisch bei jedem Radius Unterschreitungen vorkommen können, sie zeigt aber auch, daß es stabile Teilchen gibt, die auf keine Unterschreitung führen. Durch Häufung der Messungen ergibt sich für einen scheinbaren Radius ein mittlerer wahrscheinlicher Unterschreitungswert, der sich bei zunehmendem Radius durchaus stetig dem Millikanschen Wert nähert (strichpunktierte Kurve in Fig. 6). Von einem kritischen Radius kann also nicht gesprochen werden; die Einführung eines solchen erklärt sich aus der Tatsache, daß stabile Teilchen weit zahlreicher bei kleinen Radien auftreten, und damit Unterschreitungen nur an scheinbar kleinen Teilchen gemessen wurden.

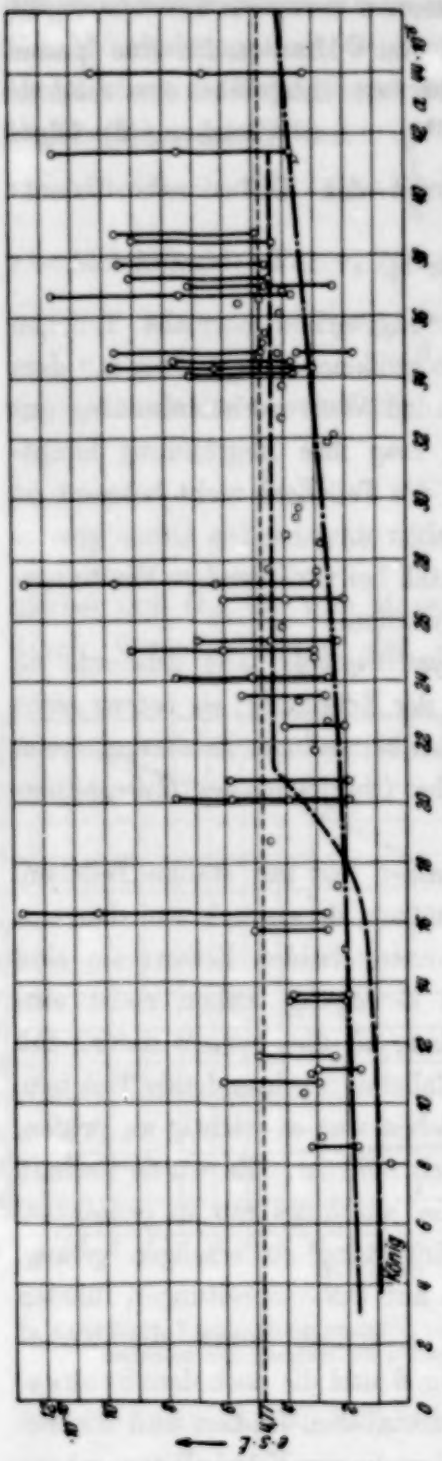


Fig. 6. Abhängigkeit der Ladungswerte vom scheinbaren Radius bei durch Funkenzerstäubung in CO_2 gewonnenen stabilen Hg-Teilchen. (Die Geraden verbinden die an einem Teilchen gemessenen verschiedenen Ladungszustände.)

c) Erklärung für die Stabilität der Teilchen in Kohlensäure. Ein normales Teilchen wird mitunter, je nach seiner Anfangsgröße, bis zu einer halben Stunde beobachtet, ohne daß sich irgendein die Verdampfung störender Einfluß des Gases bemerkbar macht. Daraus ist zu schließen, daß die Ursache für die Stabilität im Entstehungsvorgang bzw. im Quecksilber-

vorrat selbst zu suchen ist. Für das erstere sprechen die Ergebnisse bei Funkenzerstäubung. Nach längerem Gebrauch des Zerstäubungsgefäßes war auf dem Quecksilber und an den Gefäßwänden ein leicht rötlicher Niederschlag zu erkennen. Ein Sonderversuch in einem besonderen Entladungsgefäß ergab nach kontinuierlicher außerordentlich kräftiger halbstündiger Funkenentladung in stärkerem Maße dieselbe Niederschlagsbildung. Auf der Oberfläche des Quecksilbers schwamm eine rötlich schwarze Schicht, die als Quecksilberoxyd erkannt wurde und infolge Dissoziation der Kohlensäure während der Entladung entstanden war. Ein in Kohlensäure entstehendes stabiles Teilchen ist also ein Teilchen, bei dem ein Quecksilberkern von einer Schicht aus Quecksilberoxyd umgeben ist. Ein stabiles Teilchen kann somit trotz verschiedener Schichtdicke und verschiedenen Durchmessers des Quecksilberkerns auf dieselbe Fallzeit führen wie ein anderes; bei der Berechnung ergeben sich jedoch verschiedene Unterschreitungswerte, da sich die Teilchen in ihrer mittleren Dichte unterscheiden; damit erklären sich die verschiedenen Unterschreitungen bei demselben scheinbaren Radius. Anhaltspunkte für die Berechnung der tatsächlichen Größe solcher Teilchen hat man somit nicht; auch ist Kugelgestalt solcher Teilchen äußerst unwahrscheinlich. Bei Teilchen mit sehr kleinen Radien, die auf die größten Unterschreitungen führen, ist die Möglichkeit gegeben, daß sie aus reinem Quecksilberoxyd bestehen. Endlich erkennt man aus der Tatsache, daß es bei größeren Radien auch stabile Teilchen gibt, die auf keine Unterschreitungen führen, daß die Oberflächenschicht zwar so dünn sein kann, daß sie die Verdampfung verhindert, jedoch die Dichte des Teilchens dabei noch nicht merklich beeinflußt.

Die rötliche Farbe vieler stabiler Teilchen stimmt überein mit dem Aussehen des Niederschlags.

4. Asymptotisch verdampfende Teilchen. Außer den normalen und stabilen Teilchen wurde noch eine dritte Art von Teilchen beobachtet, solche, die zwischen die beiden erstgenannten Grenzfälle eingeordnet werden müssen. Es sind die Teilchen, die langsamer als die normalen verdampfen, die schließlich, wenn sie lange genug beobachtet werden können, eine stabile Endgröße erreichen. Eines dieser Teilchen ist in Fig. 7 dargestellt; sie ergeben alle eine mit dem Millikanschen Wert in Einklang zu bringende Elementarladung.

Auf Grund der Ergebnisse bei stabilen Teilchen ergibt sich für diese folgendes Bild: Vom Moment ihrer Entstehung an ist ein Teil der Oberfläche mit Quecksilberoxyd bedeckt. Das Teilchen verdampft der Thomsonschen Beziehung entsprechend; je kleiner es jedoch wird, desto kleiner

wird auch seine Massenänderung, da ja *der* Teil der Oberfläche, der zur Verdampfung beitragen kann, immer kleiner wird im Verhältnis zu der konstanten, von Quecksilberoxyd überdeckten Flächengröße. Seine Endgröße ist dadurch bedingt, daß die Teilchenoberfläche gleich der von Quecksilberoxyd überdeckten Fläche wird.

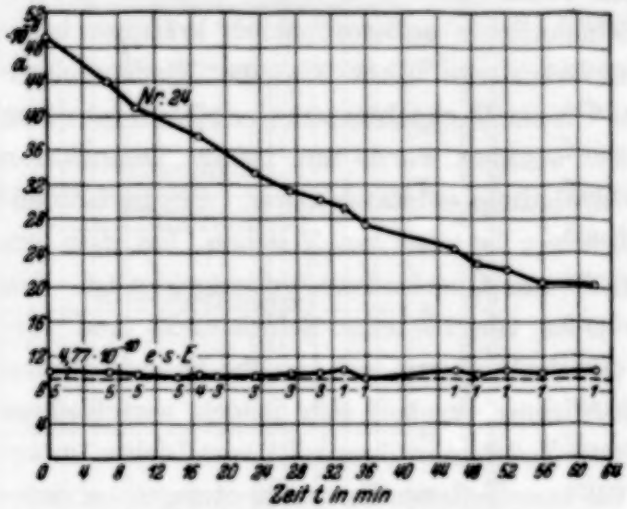


Fig. 7. In CO_2 durch Verdampfung erzeugtes langsam verdampfendes Hg-Teilchen.

Eine auf Grund dieser Vorstellung näherungsweise durchgeführte Berechnung der Verdampfungszeit einiger Teilchen zeigte gute größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit den beobachteten Verdampfungszeiten (aus der Endgröße der Teilchen, die als richtig angenommen werden darf, da die Teilchen auf keine Unterschreitungen führen, ergibt sich die Größe der von Quecksilberoxyd bedeckten Fläche).

Zahlenwerte der zur Berechnung benutzten Konstanten:

Cunninghamscher Korrektionsfaktor: $A = 0{,}815$.

Fallstrecke $1{,}16_8$ mm.

Reibungskoeffizient: $\eta_0 = 1380 \cdot 10^{-7}$ CGS, hierzu Umrechnungskonstante für eine andere Temperatur: $C = 277$.

Mittlere Geschwindigkeit[1]): $\bar{c}_0 = 36250$ cm/sec.

Moleküldurchmesser[2]) Hg: $s_1 = 34{,}0 \cdot 10^{-9}$ cm; Moleküldurchmesser[2]) CO_2: $s_2 = 46{,}0 \cdot 10^{-9}$ cm.

Persistenzkorrektionsfaktor[2]): $\Theta_{12} = 0{,}75$.

Quecksilberdampfdruck[1]) 20^0: $p = 1{,}604$ Dyn/cm^2.

Quecksilberdichte: $\varrho_{Fl} = 13{,}55$ g/cm^3 (18^0),
$= 13{,}54$ „ (23^0).

§ 8. Messungen in Stickstoff. Es wurde Wert gelegt auf größtmögliche Reinheit des Gases, da diese Versuche zeigen sollten, ob nur durch Bildung einer Oxydschicht, die vorzugsweise bei Funkenzerstäubung zustande kommt, die Erzeugung normaler Teilchen verhindert wird. Schon Ver-

[1]) Landolt-Börnstein.
[2]) J. Jeans, Dynamische Theorie der Gase.

suche von Mattauch und Wasser[1]) in Stickstoff lassen erkennen, daß diese Frage der Klärung bedarf.

Das einer Bombe entnommene Gas wurde durch mehrere Trockenflaschen mit Schwefelsäure zwecks nasser Reinigung von Sauerstoff durch zwei Flaschen mit einer Lösung von Piral geleitet. In einer Kupferspäne

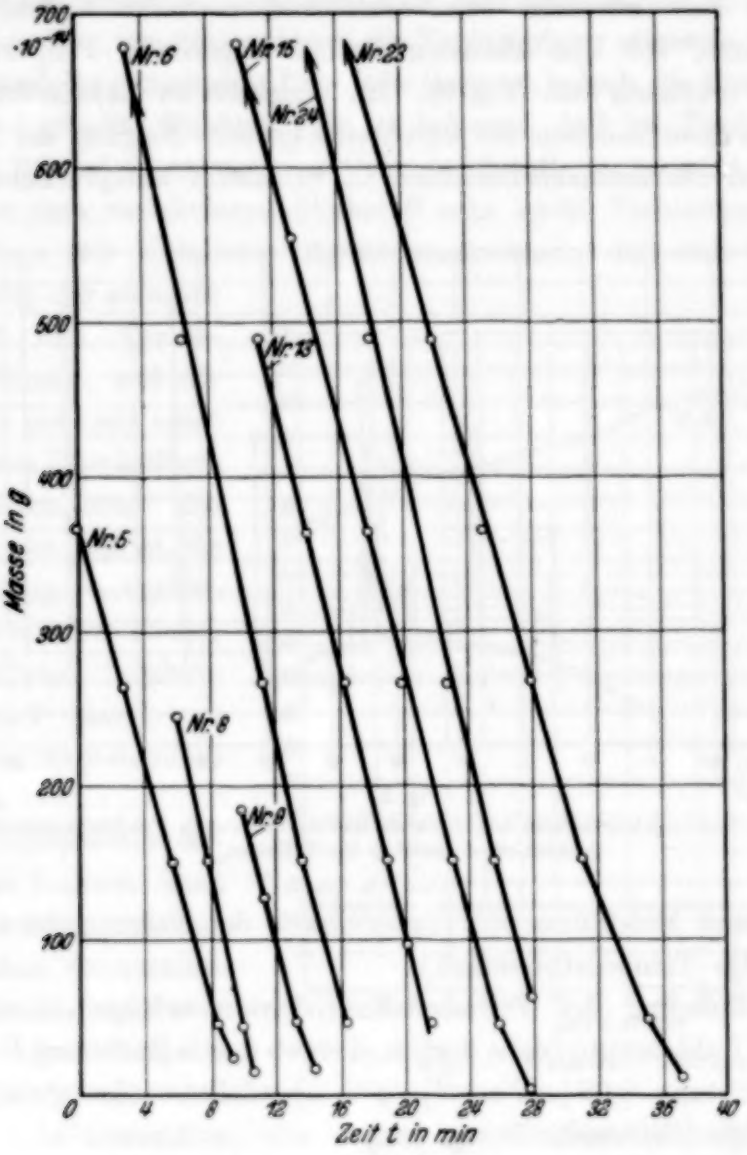


Fig. 8.
Massenabnahme durch Verdampfung erzeugter normal verdampfender Hg-Teilchen in N_2.

enthaltenden, durch Gas geheizten Röhre aus schwer schmelzbarem Glas wurde der restliche Sauerstoff beseitigt. Die Kupferspäne wurden von Zeit zu Zeit im Wasserstoffstrom reduziert. Zur Absorption von Spuren

[1]) E. Wasser, ZS. f. Phys. **27**, 203, 226, 1924.

von Kohlensäure war noch eine Röhre mit fester Kalilauge, zur Beseitigung von Staubteilchen ein nochmaliges Trockenrohr mit Glaswollefilter vorgeschaltet.

1. Verdampfungserzeugung, normale Teilchen. Bei Verdampfungserzeugung wurden nur verdampfende Teilchen beobachtet; unter ihnen war eine größere Zahl normaler bzw. annähernd normaler Teilchen, deren Massenabnahme, von den kleinsten Radien abgesehen, Proportionalität mit der Zeit erkennen läßt (Fig. 8). Im Vergleich zu Kohlensäure unterscheiden sich diese Teilchen nur durch eine größere Neigung der Geraden, dem größeren Diffusionskoeffizienten in Stickstoff entsprechend infolge

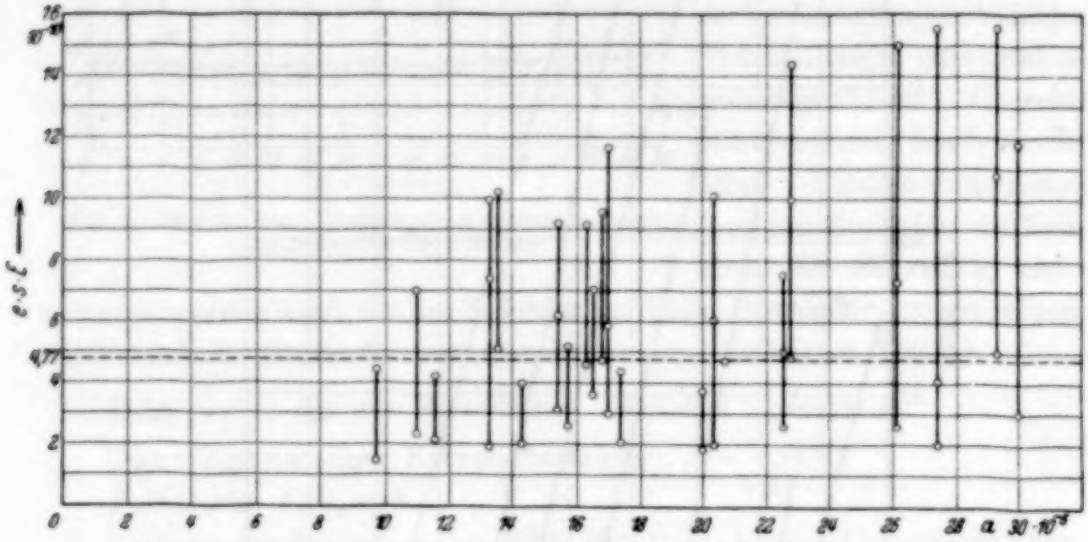


Fig. 9.
Abhängigkeit der Ladungswerte vom scheinbaren Radius bei durch Funkenzerstäubung in N_2 gewonnenen stabilen Hg-Teilchen.

dessen geringerer Molekülmasse. (Unterschiede der Neigung der einzelnen Geraden infolge Temperatureinfluß.)

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten erfolgte in derselben Weise wie bei Kohlensäure (siehe dort) und ergab durch Rechnung $D = 0{,}12$, durch Beobachtung $0{,}08\,[\mathrm{cm^2\,sec^{-1}}]$, also ebenfalls wieder gute größenordnungsmäßige Übereinstimmung.

2. Funkenzerstäubung, stabile Teilchen. Überraschenderweise ergaben sich bei Funkenzerstäubung zu 90% stabile Teilchen, die übrigen langsam verdampfend. In Fig. 9 sind wiederum die scheinbaren Radien und ihre zugehörigen Ladungswerte aufgetragen. Es treten Unterschreitungen auf bei Teilchen bis zu einer Größe von rund $a = 35 \cdot 10^{-6}$ cm, noch größere stabile Teilchen konnten leider nicht beobachtet werden. Es ergibt sich

dasselbe Bild wie bei Kohlensäure; auch in Stickstoff kann von einem kritischen Radius nicht gesprochen werden. Im Gegensatz zu Kohlensäure waren diese stabilen Teilchen nicht an ihrer Farbe als solche zu erkennen; doch zeigten auch sie eine geringere Brownsche Bewegung, eine leichtere Umladefähigkeit, eine größere Helligkeit als gleich rasch fallende verdampfende Teilchen. Das seitherige berechtigt somit zu dem Schluß, daß es sich hier um eine andere, die Verdampfung störende Oberflächenschicht handelt; gemeinsam für beide Gase ist jedoch die Entstehung der Störungsschicht im Funken. Es ist bekannt, daß bei Funkenentladung atomarer Stickstoff entsteht, aktiver Stickstoff, so genannt, weil er im Gegensatz zum molekularen Stickstoff sehr leicht Verbindungen eingeht, insbesondere mit Metallen. Es ist anzunehmen, daß sich bei Funkenzerstäubung der atomare Stickstoff mit Quecksilber verbindet, und die Tröpfchen sich mit einer Schicht von Quecksilbernitrid überziehen, die ebenfalls imstande ist, die Verdampfung zu verhindern, die mittlere Dichte des Teilchens herabzusetzen und damit zu Unterschreitungen Anlaß zu geben.

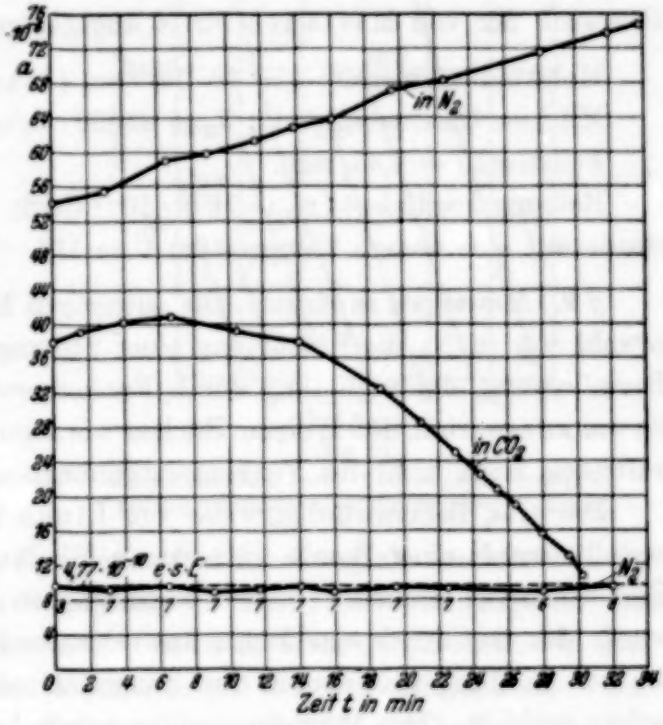


Fig. 10. Wachsende Teilchen.

3. Asymptotisch verdampfende Teilchen. Auch in Stickstoff kamen neben den beiden Grenzfällen der normalen und stabilen Teilchen langsam verdampfende vor. Auf diese ist alles anwendbar, was in dem betreffenden Abschnitt bei Kohlensäure gesagt wurde.

4. Wachsende Teilchen. Es sei noch eine Bemerkung über wachsende Teilchen hinzugefügt. Im ganzen wurden nur drei beobachtet, zwei in CO_2, eins in N_2 (Fig. 10). Die Seltenheit der Beobachtung findet ihre Begründung darin, daß der Fall äußerst unwahrscheinlich ist, daß der Hg-Dampfdruck im Kondensator größer ist als der des Teilchens. Es ist

wohl kein Zufall, daß das erste Teilchen, welches überhaupt in N_2 beobachtet wurde, ein wachsendes mit großem Anfangsradius war. In diesem Falle befand sich noch kein durch Kondensation sich bildender dünner Hg-Überzug auf den Platten, es war vielmehr nur eine große Zahl kleiner und kleinster Teilchen in der Kammer, die zu einem höheren Dampfdruck Anlaß geben konnten (Temperatureffekte können keine maßgebende Rolle spielen, da ein Teilchen fast über eine halbe Stunde als wachsendes beobachtet wurde).

Zahlenwerte der zur Berechnung benutzten Konstanten: Da sich mit dem Cunninghamschen Korrektionsfaktor $A = 0{,}815$ Ladungswerte ergaben, die sich im allgemeinen mit dem Millikanschen Wert in Einklang bringen ließen, wurde auch in Stickstoff dieser Zahlenwert benutzt. (Einige wenige Teilchen zeigen einen geringen Gang der Ladung in zunehmendem Sinne mit abnehmendem Radius; dies könnte beseitigt werden durch Gebrauch der von Mattauch für A angegebenen Beziehung.)

Moleküldurchmesser: $s = 38 \cdot 10^{-9}$ cm (Jeans).

Mittlere Geschwindigkeit: $\bar{c}_0 = 45430$ cm/sec.

Fallstrecke $= 1{,}45_7$ mm.

Reibungskoeffizient: $\eta_0 = 1670 \cdot 10^{-7}$ CGS; hierzu Umrechnungskonstante auf eine andere Temperatur: $C = 110$.

§ 9. Messungen in Argon. Die seitherigen Messungen ergaben in CO_2 sowohl wie in N_2 die Entstehung einer Störungsschicht durch chemische Beeinflussung, deren Bildung durch Funkenzerstäubung begünstigt wird. So war zu erwarten, daß in einem Edelgas wie Argon keinerlei stabile Teilchen auftreten, auch nicht bei Funkenzerstäubung.

Das Gas, liebenswürdigerweise von Linde konstenlos zur Verfügung gestellt, wurde einer Bombe entnommen, die laut Analyse 99,5% Argon, Rest Stickstoff enthielt. Um den bestmöglichen Reinheitsgrad zu erzielen, wurde das Gas durch eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glas geleitet, die zur Bindung von Spuren von Sauerstoff und Stickstoff Magnesiumpulver enthielt. Das Magnesiumpulver wurde bis zu dunkler Rotglut erhitzt, indessen das Gas im Verlauf mehrerer Stunden in die mit einer Diffusionspumpe mehrmals ausgepumpte Apparatur einströmte.

1. Verdampfungserzeugung. Es ergaben sich durchweg rasch verdampfende Teilchen (Fig. 11); für eine Anzahl ist in Fig. 12 die Massenabnahme dargestellt; es ergibt sich dasselbe Bild wie bei normalen Teilchen in CO_2 und N_2. Der Diffusionskoeffizient wurde bestimmt:

durch Beobachtung zu $D = 0{,}06$ [cm^2 sec^{-1}],
durch Berechnung zu $D = 0{,}11$ „ .

Der für Argon bestimmte Diffusionskoeffizient liegt also, wie zu erwarten, zwischen den Werten in Kohlensäure und Stickstoff.

2. *Funkenzerstäubung.* Abgesehen von den ersten sieben Teilchen, die direkt hintereinander beobachtet wurden und, vermutlich von der Quecksilberoberfläche stammend, stabil waren, unterschieden sich *sämtliche* später in großer Menge erzeugten Teilchen in *keiner* Weise von den bei der Verdampfungserzeugung beobachteten. Außer den zur Auswertung gekommenen Teilchen wurde systematisch durch fortgesetzte Erzeugung von Teilchen nach stabilen Teilchen gesucht, jedoch ohne Erfolg. Die Teilchen

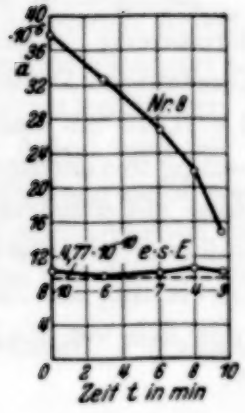


Fig. 11.
Normal verdampfendes Hg-Teilchen in Argon.

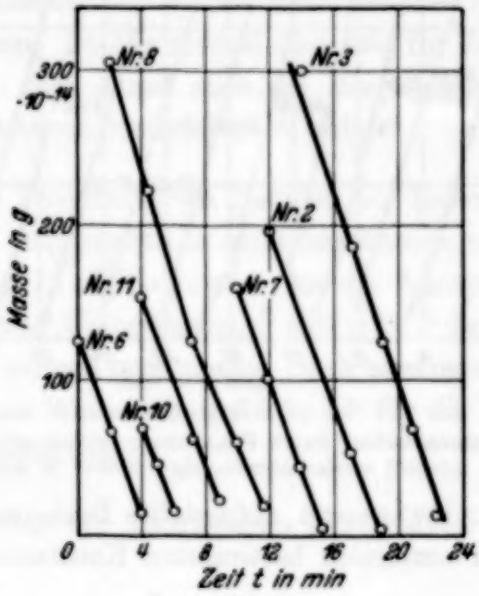


Fig. 12.
Massenabnahme durch Verdampfung erzeugter normal verdampfender Hg-Teilchen in Argon.

sind dargestellt in Fig. 13; sie können fast durchweg als normale oder annähernd normale Teilchen betrachtet werden. Dies berechtigt zu dem Schluß, daß in einem Gas wie Argon, welches keinerlei chemische Einwirkung auf das Quecksilber ausübt, so gut wie ausschließlich rasch verdampfende normale oder annähernd normale Quecksilberteilchen entstehen, unabhängig von ihrer Erzeugungsart. Wohl scheinen auch hier noch vereinzelt geringe Verdampfungsstörungen vorhanden zu sein, die ihre Ursache in immer noch vorhandenen Spuren fremder Gase oder auch etwaiger Fettdämpfe haben können. Immerhin geben die in Edelgasen gemessenen Teilchen die Verdampfungserscheinungen am ungestörtesten wieder und sind damit für Ladungsmessungen besser geeignet als andere Gase. Sämtliche Teilchen ergeben unabhängig vom Radius normale Werte des elektrischen Elementarquantums.

Es wurden schon einmal Messungen in Argon gemacht von Frl. Parankiewicz[1]); sie fand an außerordentlich kleinen stabilen Teilchen von $a = 2 \cdot 10^{-6}$ cm die kleinste Ladung, die je gemessen wurde, $2{,}68 \cdot 10^{-13}$ elst. Einh. Dies mag seine Begründung in nicht genügender Reinheit des Gases finden, enthielt doch ihr Ausgangsprodukt ursprünglich noch 30% N_2 und 0,5% O_2.

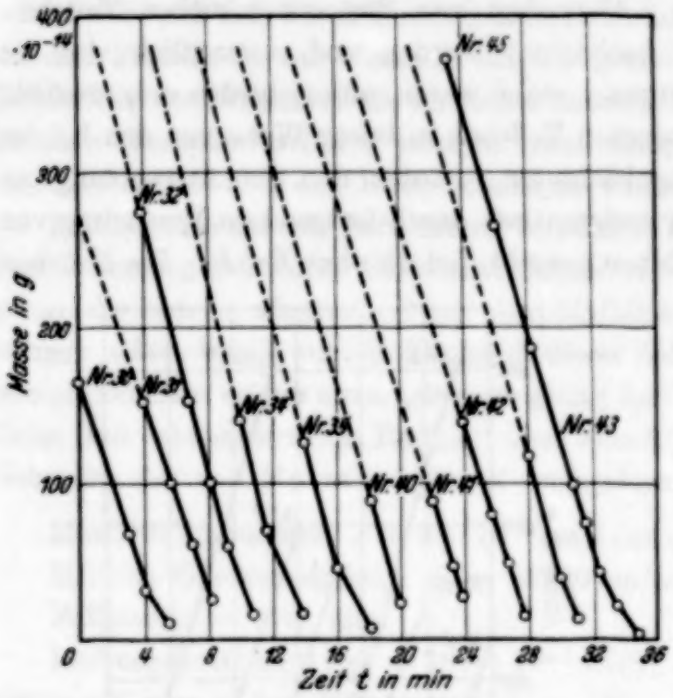


Fig. 13.
Massenabnahme durch Funkenzerstäubung gewonnener normal verdampfender Hg-Teilchen in Argon.

Zahlenwerte der zur Berechnung benutzten Konstanten: Da sich mit $A = 0{,}815$ ein Gang der Ladung in zunehmendem Sinne mit abnehmendem Radius ergab, wurde zur Auswertung der Teilchen die von Mattauch aufgestellte Beziehung für A mit den von Sanzenbacher empirisch bestimmten Konstanten benutzt:

$$A = 1{,}00 + 0{,}45 \cdot e^{-0{,}34 \frac{a}{l}}.$$

Fallstrecke $1{,}45_5$ mm.

Reibungskoeffizient: $\eta_0 = 2110 \cdot 10^{-7}$ CGS; hierzu Umrechnungskonstante für eine andere Temperatur: $C = 160$.

Mittlere Geschwindigkeit: $\bar{c}_0 = 38080$ cm/sec.

Molekuldurchmesser: $s = 36 \cdot 10^{-9}$ cm.

§ 10. Zusammenfassung. Durch Klärung der Verdampfungserscheinungen an Quecksilberteilchen, die eine größenordnungsmäßige Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Quecksilberdampf in CO_2, N_2 und Ar gestatten, wird den an stabilen Hg-Teilchen tatsächlich gemessenen Unterschreitungen die richtige Deutung gegeben. Es wird gezeigt, daß die ungestörte, normale Verdampfung von Quecksilberteilchen infolge chemischer Beeinflussung durch verschiedene Gase verhindert wird.

[1]) J. Parankiewicz, Phys. ZS. **18**, 567, 1917.

Für eine einwandfreie Ladungsmessung kommen nur solche Quecksilberteilchen in Frage, deren Verdampfung ungestört vor sich geht. Es bleibe jedoch dahingestellt, ob unter diesen Umständen Quecksilber überhaupt noch als Teilchenmaterial für Ladungsmessungen in Frage kommt, da in der Natur der Verdampfungserscheinungen an sich schon eine Grenze der Meßgenauigkeit begründet ist. Demgegenüber wäre als Vorteil entgegenzuhalten das durch die Verdampfungserscheinungen gewonnene Kriterium, ob das Teilchen als aus reinem Quecksilber bestehend angesehen werden darf.

Die Frage nach den „Subelektronen" verliert ihre Berechtigung. Sie erklärt sich als Folge falscher Annahmen, welche über die die Ladung tragenden Teilchen gemacht wurden. Ist dies einmal eindeutig für Teilchen aus Quecksilber nachgewiesen, so fällt damit auch die Berechtigung, die Fragestellung für Teilchen aus anderem Material noch aufrechtzuerhalten.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart ausgeführt. Ich möchte es nicht versäumen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Regener, für die Anregung zu dieser Arbeit und für die wertvolle Unterstützung, die er mir bei ihrer Durchführung zuteil werden ließ, meinen ergebensten Dank auszusprechen. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Bereitstellung von Mitteln für die Untersuchung.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Verdampfungserscheinungen an Quecksilbertröpfchen.

(Gekürzte Bearbeitung der Stuttgarter Dissertation 1930.)

Von **Karl Schäfer** in Stuttgart.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1932.)

Die Verdampfung von submikroskopischen Quecksilbertröpfchen (Radius etwa 10^{-5} cm) wird unter Berücksichtigung der Dampfdruckerhöhung an einer gekrümmten Oberfläche berechnet und in den Gasen: Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff und Luft experimentell in einem Ehrenhaft-Millikanschen Kondensator untersucht. In reinen, chemisch passiven Gasen ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung von Berechnung und Experiment. Gleichzeitig werden an diesen Teilchen Messungen des elektrischen Elementarquantums durchgeführt und dabei die Ergebnisse von Sanzenbacher[1]) bestätigt.

I. Einleitung. Die folgende Untersuchung knüpft an die Arbeit von Sanzenbacher[1]): „Ladungsmessungen an verdampfenden Nebelteilchen" an. Sanzenbacher konnte zeigen, daß verdampfende Quecksilberteilchen immer auf den normalen, Millikanschen Wert des elektrischen Elementarquantums führen, ganz unabhängig vom Radius des beobachteten Teilchens, während stabile, nicht verdampfende Teilchen, wenn sie genügend klein ($< 20 \cdot 10^{-6}$ cm) waren, die bekannten Unterschreitungen[2])[3]) zeigen. Dies führte zu dem Schluß, daß die Unterschreitungen nicht reelle, sondern nur scheinbare sind und von Besonderheiten der zur Untersuchung gelangenden Teilchen abhängen. Um diese Besonderheiten, die vermutlich bei Quecksilber eng mit der Beeinflussung der Verdampfung zusammenhängen, zu klären, ist es angezeigt, die Verdampfung von derartigen Quecksilbertröpfchen näher zu untersuchen, besonders durch Vergleich dessen, was sich rechnerisch über die zeitliche Abhängigkeit der Verdampfung sagen läßt, mit diesbezüglichen Experimenten. Bei den Versuchen ist für möglichst saubere Versuchsverhältnisse Sorge zu tragen, da es nicht ausgeschlossen ist, daß eine die Verdampfung störende Oberflächenschicht[4]) von geringen Verunreinigungen der betreffenden Gase verursacht werden kann.

---

[1]) R. Sanzenbacher, ZS. f. Phys. **39**, 251, 1926.

[2]) F. Ehrenhaft, ebenda **37**, 816, 1926.

[3]) R. A. Millikan, Das Elektron. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1922.

[4]) R. Bär, Ann. d. Phys. **67**, 157, 1922; L. W. McKeehan, Phys. Rev. **8**, 143, 1916.

II. Berechnung der Verdampfung[1]). Wir betrachten zur Berechnung ein Quecksilberkügelchen mit dem Radius R (Größenordnung 10^{-5} cm), das in einem chemisch passiven Gas von der Temperatur T (Zimmertemperatur) und dem Druck p^* (Atmosphärendruck) schwebt. In dem Gasraum sei ferner eine ebene Quecksilberoberfläche vorhanden. Dieses System ist nicht im Gleichgewicht. W. Thomson[2]) hat auf thermodynamischer Grundlage gezeigt, daß derartige Teilchen aus flüssigem Material einen höheren Dampfdruck als eine ebene Oberfläche aufweisen, wobei die Dampfdruckerhöhung von der Oberflächenkrümmung des Teilchens abhängt. Der formelmäßige Zusammenhang stellt sich folgendermaßen dar:

$$\Delta p_0 = \frac{2 S \varrho}{\sigma - \varrho} \cdot \frac{1}{R} = \frac{c_0}{R} \tag{1}$$

(Thomsonsche Formel). Dabei bedeutet: Δp_0 die Dampfdruckerhöhung in bezug auf eine ebene Oberfläche, ϱ die Dichte des gesättigten Dampfes der Flüssigkeit, S die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, σ die Dichte der Flüssigkeit.

Bei $R = 10^{-5}$ cm macht die Dampfdruckerhöhung bei Zimmertemperatur für Quecksilber 5% aus.

Diese Dampfdruckerhöhung hat zur Folge, daß zwischen Teilchen und ebener Oberfläche ein Dampfdruckgefälle und damit ein Diffusionsstrom auftritt, wobei die Diffusionsstromdichte j an irgendeiner Stelle des Raumes gegeben ist durch:

$$j = - k \operatorname{grad} \varrho = - k' \operatorname{grad} p.$$

Dabei bedeutet: p den Dampfdruck, k' eine Größe, welche mit dem Diffusionskoeffizienten k des Dampfes in dem betreffenden Gas bis auf einen Umrechnungsfaktor (ideales Gasgesetz) identisch ist; es ist $k' = k \frac{M}{R^* T}$. Dabei ist M das Molekulargewicht des Dampfes und R^* die universelle Gaskonstante.

Da der Dampfdruck von Hg bei Zimmertemperatur sehr klein ist gegenüber dem Druck des Gases (Atmosphärendruck), braucht nur die Diffusion der Hg-Moleküle in dem Gas berücksichtigt zu werden, die Diffusion der Hg-Moleküle im eigenen Dampf kann vernachlässigt werden.

Da wir es hier näherungsweise mit einem stationären Strömungsvorgang zu tun haben, wird die räumliche Dampfdruckverteilung durch die Differentialgleichung:

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} p = 0 \tag{2}$$

---

[1]) E. Rie, Ann. d. Phys. **63**, 759, 1920.
[2]) W. Thomson, Proc. Roy. Soc. London (A) **7**, 1870.

beschrieben. Zusammen mit den Randbedingungen, der Lage und Form der Hg-Oberflächen, läßt sich hieraus der Dampfdruck p und damit auch die Stromdichte in Abhängigkeit von den Raumkoordinaten berechnen. Wenn wir die Stromdichte über eine Hülle, die das Teilchen umgibt, integrieren, so erhalten wir den Gesamtdiffusionsstrom i, also die gesamte Hg-Menge, welche pro Zeiteinheit vom Hg-Kügelchen wegverdampft und sich an der ebenen Hg-Oberfläche wieder kondensiert.

Auf den ersten Blick scheinen die Randbedingungen in einem Ehrenhaft-Millikanschen Kondensator, in welchem wir die Teilchen beobachten, für eine Rechnung höchst kompliziert zu sein. Da nun der Abstand des Teilchens von den größeren Quecksilberkügelchen ($R = 10^{-3}$ cm), die auf der unteren Platte des Kondensators immer vorhanden sind, sehr groß ist im Verhältnis zu seinem Radius ($10^{-1} : 10^{-5}$ cm), können wir, ohne einen wesentlichen Fehler zu machen, annehmen, daß das Teilchen nach allen Richtungen gleichmäßig verdampft, sich also in einem kugelsymmetrischen Raum befindet, an dessen äußerer Grenze der Dampfdruck einer ebenen Oberfläche herrscht, da die Dampfdruckerhöhung bei Kügelchen von $R = 10^{-3}$ cm nur 0,05% beträgt.

Den Dampfdruck p für diesen kugelsymmetrischen Fall erhält man leicht, indem man die Differentialgleichung (2) in räumlichen Polarkoordinaten (r) anschreibt:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial p}{\partial r} = 0. \tag{3}$$

Für den Dampfdruck p erhält man das Integral

$$p = \frac{c_1}{r} + c_2. \tag{4}$$

Die zwei auftretenden Integrationskonstanten c_1 und c_2 werden durch die Randbedingungen (Fig. 1 a):

$$r = R, \quad p = p_1 = p_0 + \Delta p_0 \quad \text{und} \quad r = \infty, \quad p = p_0$$

bestimmt. Man erhält dann:

$$p = \frac{\Delta p_0 \cdot R}{r} + p_0. \tag{4a}$$

Die Größe p_0 ist der Dampfdruck einer ebenen Oberfläche. Dies gibt für die Diffusionsstromdichte j und den Gesamtdiffusionsstrom i die folgenden Ausdrücke:

$$j = -k' \operatorname{grad} p = \frac{k' \Delta p_0 R}{r^2} = \frac{k' \cdot c_0}{r^2}, \tag{5}$$

$$i = 4\pi k' c_0. \tag{6}$$

Auffallend ist, daß der Gesamtstrom i konstant ist, also unabhängig vom Radius des verdampfenden Teilchens. Dieser Strom ist nun, wie schon oben erwähnt, gleich der sekundlichen Massenabnahme des Hg-Kügelchens. Man erhält:

$$i = -\frac{dm}{dt} = 4\pi k' c_0 \tag{7}$$

oder durch Integration:

$$m = m_0 - 4\pi k' c_0 \cdot t. \tag{8}$$

Dabei bedeutet m die Masse des Kügelchens zur Zeit t und m_0 diejenige zur Zeit $t = 0$. Die Masse nimmt also nach Gleichung (8) linear mit der Zeit ab. Ersetzt man die Masse m durch $\frac{4\pi}{3} R^3\sigma$, so erhält man wieder aus (7) durch Integration:

$$R = \sqrt[3]{R_0^3 - c_0 \frac{3k'}{\sigma} t}. \tag{9}$$

Hier ist R_0 der Radius des Teilchens zur Zeit $t = 0$, also der Radius, mit welchem das Teilchen eingefangen wird. Diese letzte Beziehung (9) gibt uns den gewünschten Zusammenhang zwischen Zeit und Radius eines verdampfenden Teilchens. Die Fig. 2 zeigt eine nach (9) berechnete Verdampfungskurve.

Man kann bei der Verdampfung zwei Grenzfälle unterscheiden. Die eben geschilderte Art der Behandlung der Verdampfung entspricht dem einen Grenzfall, bei welchem die verdampfende Menge pro Zeiteinheit wesentlich abhängt von dem Diffusionskoeffizienten des Gases, und bei welchem weiter angenommen wird, daß auf der verdampfenden Oberfläche Atome in beliebiger Menge für die Verdampfung zur Verfügung stehen. Der andere Grenzfall ist der, bei welchem die Verdampfungsgeschwindigkeit bedingt ist durch die mögliche Atomaussendung von der verdampfenden Oberfläche. Dieser Grenzfall läßt sich dadurch realisieren, daß man das Quecksilberkügelchen in Hochvakuum bringt und den entstehenden Dampf dauernd abpumpt. Nehmen wir dabei an, daß das verdampfende Teilchen dauernd auf konstanter Temperatur gehalten wird, so läßt sich die verdampfende Menge leicht gaskinetisch berechnen als Differenz der ausgesandten und der auf die Oberfläche auftreffenden Atome, wobei die letzteren bei diesem Grenzfall fehlen.

In Wirklichkeit wird der vorliegende Fall ein Mittelding zwischen diesen beiden Grenzfällen sein. Die Verdampfungsgeschwindigkeit hängt

ab von dem Diffusionskoeffizienten und von der möglichen Atomaussendung auf der Oberfläche des verdampfenden Teilchens. Soll eine endliche Menge von der Oberflächeneinheit verdampfen, so muß an der Oberfläche ein endlicher Drucksprung auftreten, von welchem die Differenz zwischen ausgesandten und auftreffenden Atomen abhängt. Die Verdampfung regelt sich dann folgendermaßen:

Es wird Gleichgewicht eintreten zwischen der infolge des Drucksprungs verdampfenden Quecksilbermenge und dem durch den Diffusionskoeffizienten bedingten Diffusionsstrom.

Mit Hilfe der Fig. 1 sollen die Verhältnisse anschaulich dargelegt werden. Fig. 1a bezieht sich auf die erste Art der Berechnung. Nach Gleichung (4a) fällt der Dampfdruck von der Oberfläche des Teilchens von

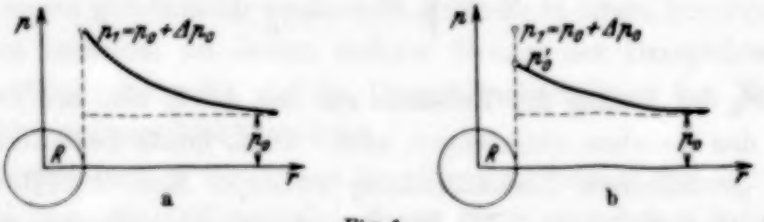


Fig. 1.

a) Verlauf des Dampfdrucks nach Gleichung (4a). b) Verlauf des Dampfdrucks bei Vorhandensein eines Drucksprungs an der Oberfläche.

der Größe $p_1 = p_0 + \Delta p_0$ hyperbolisch auf die Größe p_0 ab. Wie man aus Gleichung (4a) weiter sieht, ist der Verlauf unabhängig von dem augenblicklichen Radius des Teilchens. Wie aus der Fig. 1a ersichtlich ist, haben wir angrenzend an die Kugeloberfläche eine Dampfschicht von einem Druck, der dem der Kugeloberfläche gleich ist, es kann also nichts von dem Kügelchen abdampfen. Fig. 1b zeigt die Verhältnisse bei der zweiten Art der Behandlung. Hier haben wir an der Oberfläche den Drucksprung $p_1 - p_0'$, der die Atomaussendung regelt, und für die Diffusion steht jetzt nur noch der Betrag $p_0' - p_0$ zur Verfügung im Gegensatz zu der früheren Behandlungsweise, bei welcher für die Diffusion der gesamte Dampfdrucküberschuß Δp_0 des Kügelchens zur Verfügung stand. Der Druck p_0' errechnet sich aus der obenerwähnten Gleichheit der verdampfenden Quecksilbermenge und des Diffusionsstromes. Entsprechend den anderen Randbedingungen:

$$r = R, \quad p = p_0' \text{ und } r = \infty, \quad p = p_0$$

erhält man jetzt für die Diffusionsstromdichte j nach Gleichung (5)

$$j = \frac{k'(p_0' - p_0) \cdot R}{r^2}$$

und damit für den Gesamtstrom i nach Gleichung (6)

$$i = 4\pi k' (p_0' - p_0) \cdot R = -\frac{dm}{dt}. \tag{10}$$

Jetzt wollen wir uns überlegen, wie groß die Atomaussendung ist, die dem Drucksprung $(p_1 - p_0')$ entspricht.

Nach der kinetischen Gastheorie berechnet sich die Anzahl Molekülstöße pro Flächen- und Zeiteinheit im Gleichgewicht zu:

$$\tfrac{1}{6} \bar{c}\, n.$$

Hier ist $\bar{c}$ die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat, die aus dem bekannten Ausdruck:

$$p = \tfrac{1}{3} n m \bar{c}^2$$

zu berechnen ist. Dabei bedeuten p den Druck des Gases, n die Anzahl Moleküle in der Volumeneinheit und m die Masse eines Moleküls. Daher erhält man für die Masse des Gases (Quecksilberdampf), die im Gleichgewicht in der Sekunde auf die Oberflächeneinheit trifft:

$$\tfrac{1}{6} \bar{c}\, n m = \tfrac{1}{6} \bar{c}\, \varrho.$$

Dabei ist ϱ die Dichte des Gases. Nun ist experimentell festgestellt worden[1]), daß bei Quecksilber im Gleichgewicht die Anzahl der verdampfenden Atome gleich der Anzahl der auftreffenden ist, daß also keine Reflexion der auftreffenden Atome stattfindet. Man erhält daher für die verdampfende Menge pro Zeit- und Flächeneinheit bei dem Drucksprung $(p_1 - p_0')$ die Größe:

$$\frac{1}{6} \bar{c}\, (\varrho_1 - \varrho_0') = \frac{1}{6} \sqrt{\frac{3M}{R^* T}} (p_1 - p_0').$$

Damit wird für eine Kugel vom Radius R, an deren Oberfläche ein Drucksprung $p_1 - p_0'$ herrscht, der gesamte Verdampfungsstrom i

$$i = 4\pi R^2 \frac{1}{6} \sqrt{\frac{3M}{R^* T}} (p_1 - p_0'). \tag{11}$$

---

[1]) M. Volmer u. I. Estermann, ZS. f. Phys. **7**, 1, 13, 1921; **9**, 192, 1922.

Wir können jetzt die beiden für den Gesamtstrom erhaltenen Ausdrücke [Gleichung (10) und (11)] gleichsetzen und erhalten:

$$p_0' - p_0 = \frac{c_0}{\frac{k'}{\frac{1}{6}\sqrt{\frac{3M}{R^* T}}} + R}. \tag{12}$$

Den Ausdruck (12) für $p_0' - p_0$ können wir in die Gleichung (10) einsetzen und erhalten dann:

$$-\sigma 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} = 4\pi k' \frac{c_0}{\frac{k'}{\frac{1}{6}\sqrt{\frac{3M}{R^* T}}} + R} \cdot R.$$

Die Integration ergibt:

$$\frac{1}{3}(R^3 - R_0^3) + \frac{1}{2}\frac{k'}{\frac{1}{6}\sqrt{\frac{3M}{R^* T}}}(R^2 - R_0^2) = -\frac{k' c_0}{\sigma} t. \tag{13}$$

Diese Gleichung (13) gibt uns wieder den gesuchten Zusammenhang zwischen dem Radius des Teilchens und der Zeit.

Wir wollen noch die Zeit t^* berechnen, die ein Teilchen vom anfänglichen Radius R_0 braucht, um restlos zu verdampfen. Diese erhalten wir, wenn wir in Gleichung (13) $R = 0$ setzen. Wir erhalten:

$$t^* = \frac{R_0^3 + \frac{9k'}{\sqrt{\frac{3M}{R^* T}}} R_0^2}{\frac{3k' c_0}{\sigma}}.$$

Nach unserer früheren Berechnungsweise erhalten wir

$$t^* = \frac{R_0^3}{\frac{3k' c_0}{\sigma}}.$$

Beim Vergleich der beiden Ausdrücke für t^* sieht man, daß sie sich um so mehr unterscheiden werden, je kleiner der Radius R_0 ist.

Es wurden für die Gase: Kohlensäure, Wasserstoff, Luft und Sauerstoff die Verdampfungskurven zahlenmäßig bestimmt mit und ohne Berück-

sichtigung des Drucksprungs. Für die Berechnung wurden folgende Daten benutzt:

Oberflächenspannung: $S_{CO_2,\ H_2,\ Luft,\ O_2} = 487,\ 554,\ 505,\ 504$ CGS,
Temperatur: $T = 20^0$ C,
Quecksilberdampfdruck: $p_0 = 0{,}000131$ cm Hg $= 1{,}747$ Dyn/cm^2,
Quecksilberdampfdichte: $\varrho_0 = p_0 M/R^* T = 1{,}433 \cdot 10^{-8}$ g/cm^3,
Dichte von flüssigem Quecksilber: $\sigma = 13{,}55$,
Molekulargewicht von Quecksilber: $M = 200$,
universelle Gaskonstante: $R^* = 8{,}315 \cdot 10^7$ Erg/grad,
Druck des Gases: $p^* = 76{,}0$ cm Hg,
Diffusionskoeffizienten von Quecksilberdampf:

$$k_{CO_2} = 0{,}05 \text{ CGS},$$
$$k_{H_2} = 0{,}2 \text{ CGS},$$
$$k_{Luft,\ O_2} = 0{,}06 \text{ CGS}.$$

Die Diffusionskoeffizienten k von Quecksilberatomen in Fremdgasen sind nicht gemessen. Da nun aber die Diffusionskoeffizienten von schweren Molekülen (ungefähr gleiches Molekulargewicht wie Quecksilber) in Kohlensäure alle in der Nähe von dem Wert 0,05 liegen, wollen wir die Annahme machen, daß der Diffusionskoeffizient von Quecksilberdampf in Kohlensäure $k = 0{,}05$ CGS ist. Die Diffusionskoeffizienten von Quecksilberdampf in den anderen noch untersuchten Gasen: Wasserstoff, Luft und Sauerstoff wurden unter der Annahme berechnet, daß sich die Diffusionskoeffizienten umgekehrt wie die Quadratwurzeln der Molekulargewichte der Fremdgase verhalten. Die geringe Genauigkeit, mit der in unserem Fall die Diffusionskoeffizienten bekannt sind, verbietet es, für Luft und Sauerstoff verschiedene Werte zu benutzen; sie verbietet es auch, experimentell zwischen den beiden Behandlungsweisen der Verdampfung zu entscheiden. Die mit den obigen Daten berechnete Verdampfungskurve für Kohlensäure zeigt Fig. 2. Für die Verdampfungszeiten t^* ergeben sich folgende Werte bei einem anfänglichen Radius $R_0 = 10^{-5}$ cm:

	Ohne Drucksprung	Mit Drucksprung
Kohlensäure	10,6 sec	36 sec
Wasserstoff	2,3 „	24,6 „
Luft und Sauerstoff	9 „	33 „

An der Kurve (Fig. 2) sehen wir, wie die Teilchen anfangs langsam und dann immer schneller verdampfen. Weiter erkennen wir den verzögern-

den Einfluß des Drucksprungs auf die Verdampfung. In Wasserstoff geht die Verdampfung am raschesten vor sich, herrührend von seinem großen Diffusionskoeffizienten. Die berechneten Werte für die Verdampfungszeiten t^* zeigen uns, daß Teilchen vom Radius $R = 10^{-5}$ cm eine sehr kurze Lebensdauer, die kleiner als eine Minute ist, haben. Dies ganz im Gegensatz zu einem Teil der seitherigen experimentellen Befunde, nach denen derartige Teilchen stundenlangen Beobachtungen unterworfen wurden.

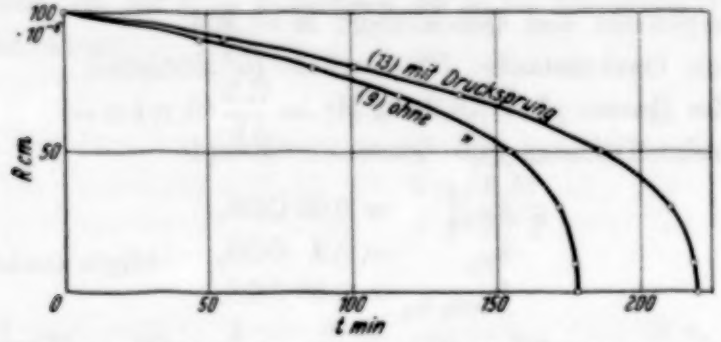


Fig. 2. Nach (9) und (13) berechnete Verdampfungskurven eines Quecksilberkügelchens $R_0 = 10^{-4}$ cm in Kohlensäure ($p = 76{,}0$ cm Hg, $T = 20^0$ C).

III. Experimentelle Untersuchungen. Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung war die für ultramikroskopische Teilchenbeobachtung übliche [Radel[1]), König[2]), Sanzenbacher[3])]. Neugebaut wurde nur die Beobachtungskammer nach einem Vorschlag von Prof. Regener. Sie bestand aus zwei quadratischen Messingklötzen M ($25 \times 25 \times 9$ mm³) (Fig. 3), welche, um ein Amalgamieren zu verhindern, mit einer Kupfersalze enthaltenden Flüssigkeit schwarz gebrannt wurden. Dieses Überziehen der Kondensatorflächen mit einer mattschwarzen Schicht hat sich auch in bezug auf die ultramikroskopische Beobachtung bewährt, da es die auf den Kondensatoroberflächen auftretenden Reflexe auf ein Minimum reduzierte. Mittels eines geschliffenen Quarzrähmchens Q, das zugleich als Fenster für Beleuchtung und Beobachtung diente, wurden die Kondensatorplatten auf einen bestimmten Abstand gebracht, der so klein gewählt wurde, daß das elektrische Feld genügend homogen war. Die Kondensatorplatten und das Quarzrähmchen wurden unter Benutzung eines Dichtungsmittels (Piceinlösung) mittels eines Bügels B zusammengehalten (Fig. 3). Die Kondensatorplatten besaßen noch 1 mm weite Bohrungen für die Gas- und Teilchenzuführung. Die Quecksilberteilchen wurden durch schwaches

[1]) E. Radel, ZS. f. Phys. **3**, 63, 1920.
[2]) M. König, ebenda **11**, 253, 1922.
[3]) R. Sanzenbacher, l. c.

Erwärmen des Quecksilbervorrates in der Ausbuchtung des Zuführungsrohres (Quarz), welches mittels einer Muffe (Siegellackkittung) mit der Beobachtungskammer verbunden war, erhalten. Die Beobachtungskammer hatte den Vorteil, daß sie leicht zu reinigen war, was bei den Versuchen oft notwendig war.

Die zur Bewegung der Teilchen notwendige Spannung wurde einer Hochspannungsakkumulatorenbatterie (1000 Volt) entnommen und mittels Potentiometerschaltung reguliert. Bei der Gestaltung der Apparatur wurde auf eine Anordnung Wert gelegt, die ein rasches Arbeiten ermöglichte. Dies war zur Beobachtung rasch verdampfender Teilchen und wegen der an diesen vorzunehmenden Umladungen nötig. Bewährt hat sich dabei eine schon von Sanzenbacher benutzte Wippe zum Ein-, Aus- und Umschalten des elektrischen Feldes. Die Teilchen waren in der Mehrzahl ungeladen. Geladen und umgeladen wurden die Teilchen mit einem Radiumpräparat (5 mg Ra), welches bei guter Abdeckung mit Bleiklötzen keinen Anlaß zu freiwilligen Umladungen gab. Zur Teilchenherstellung wurde „Kahlbaum-Quecksilber" verwendet. Zur Isolierung eines Teilchens wurde nach Erwärmen des Quecksilbers mit einem kleinen Gasflämmchen ein kleines Gasvolumen mit Hilfe eines Kapillarhahns abgesaugt und so die durch Kondensation entstehenden Teilchen in die Beobachtungskammer gezogen und eines davon festgehalten. Gemessen wurden an den Teilchen Fall- und Steigzeiten über eine passend gewählte Fallstrecke mit Hilfe einer Stoppuhr. Um rasch verdampfende Teilchen, die also während der Messung einer längeren Fallzeit ihren Radius schon änderten, ausmessen zu können, wurde nicht die Fallzeit im Erdfeld allein, sondern mit hinzugeschaltetem elektrischen Feld gemessen.

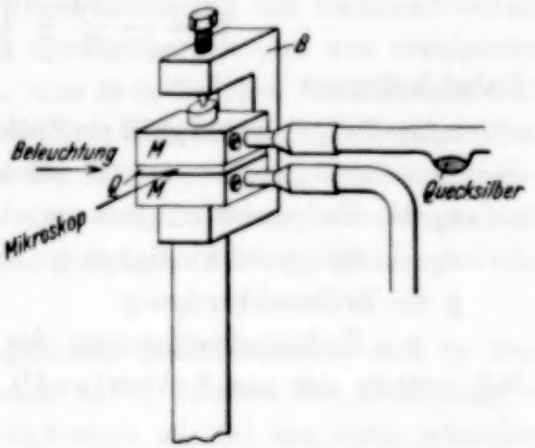


Fig. 3. Ultramikroskopische Beobachtungskammer.

Die Herstellung der Gase geschah unter Erstrebung großer Reinheit nach den Angaben von Moser[1]), da, wie schon in der Einleitung dargelegt, vermutet wurde, daß Verunreinigungen der Gase auf die Verdampfung von Einfluß sind. So wurde Kohlensäure durch Überleiten über glühendes

[1]) L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen. Stuttgart, Verlag Enke, 1920.

Kupfer, und Wasserstoff durch Überleiten über glühendes Platin (Platinasbest) von Sauerstoffverunreinigungen befreit, die nachweisbar darin enthalten sind. Dies konnte man auch daran erkennen, daß sich das Kupfer beim Überleiten des Gases stark schwärzte. Der Druck p^* des Gases wurde mit einem Quecksilbermanometer gemessen.

Berechnung des Teilchenradius. Die Bestimmung des Radius geschieht mit dem Stokes-Cunninghamschen Gesetz für die Bewegung eines kugelförmigen Teilchens in einem gasförmigen Medium. Für den Radius R folgt:

$$R = -\frac{A\,l}{2} + \sqrt{\left(\frac{A\,l}{2}\right)^2 + \frac{9\,\mu\,v_2}{2\,\sigma\,g}}.$$

Dabei bedeuten:

v_2 die Fallgeschwindigkeit im Erdfeld, im Falle, daß man ein elektrisches Feld zuschaltet, muß v_2 ersetzt werden durch $(v_3 - v_1)/2$,

v_3 die Fallgeschwindigkeit im elektrischen Felde + Erdfeld,

v_1 die Steiggeschwindigkeit im elektrischen Felde − Erdfeld,

g die Erdbeschleunigung,

μ den Reibungskoeffizienten des Gases, dessen Temperaturabhängigkeit mittels des von Sutherland[1]) bestimmten Ausdruckes:

$$\mu = \mu_0 \frac{1 + \frac{c}{273}}{1 + \frac{c}{T}} \sqrt{\frac{T}{273}}$$

(T absolute Temperatur, c Konstante, die für die verschiedenen Gase verschiedene Werte besitzt, μ_0 Reibungskoeffizient bei 0° C),

l die mittlere freie Weglänge; sie wurde berechnet mit der Formel:

$$l = \frac{1}{0{,}3502} \cdot \frac{\mu}{\varrho\,\bar{c}}$$

(ϱ Dichte des umgebenden Gases, $\bar{c}$ mittlere Molekulargeschwindigkeit, welche mit dem folgenden Ausdruck berechnet wurde:

$$\bar{c} = 2\sqrt{2}\sqrt{\frac{R^*\,T}{\pi\,M}},$$

A die Cunninghamsche Konstante, welche der Gleitung in einem gasförmigen Medium Rechnung trägt. Für dieselbe wurde in allen Gasen der

[1]) W. Sutherland, Phil. Mag. (5) **36**, 507, 1893.

Wert $A = 0{,}708$ genommen, der von Millikan[1]) experimentell bestimmt worden ist.

Versuche in Kohlensäure. Meine ersten Versuche in Kohlensäure waren eine Wiederholung der Sanzenbacherschen Messungen. Sie bestätigten seine Ergebnisse. Das benutzte Gas wurde auf dieselbe Weise gereinigt, wie es Sanzenbacher getan hat. Die im Kippschen Apparat mit Marmor und Salzsäure erzeugte Kohlensäure wurde mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd behandelt. Diese Teilchen zeigten deutlich das allmähliche Aufhören der Verdampfung, das Stabilwerden, das ja auch Sanzenbacher gefunden hat. Auch konnten in Übereinstimmung mit Sanzenbacher bei sehr schwachem Erwärmen des Quecksilbervorrrates von vornherein stabile Teilchen beobachtet werden. Das erste Teilchen der Meßreihe war ein wachsendes, während Sanzenbacher in Kohlensäure keine wachsenden Teilchen beobachten konnte. Diese Feststellung soll zeigen, daß Kohlensäure in dieser Hinsicht gegenüber den anderen Gasen keine Ausnahme macht, daß man also auch hier unter geeigneten Bedingungen wachsende Teilchen beobachten kann.

Meine Versuche in der selbstgebauten Kammer lassen sich in drei Kurvenscharen (Fig. 4) zusammenfassen. In Fig. 4a ist ein Teil der Messungen in Kohlensäure von derselben Beschaffenheit wie bei den vorhergehenden Versuchen in der Sanzenbacherschen Kammer eingetragen. Jede Kurve der Kurvenschar stellt den Verdampfungsprozeß eines Teilchens dar, wobei der Einfachheit halber die Fallzeit in Funktion der Zeit aufgetragen ist. Zur Zeit $t = 0$ wurde das Teilchen mit einer bestimmten Fallzeit eingefangen. Dem Größerwerden der Fallzeit mit wachsender Zeit entspricht ein Kleinerwerden des Radius, also eine Verdampfung. Es sind hier die Größen aufgetragen, die direkt gemessen worden sind. Wenn wir nun hier verschiedene Teilchen beobachten, in Zeitpunkten, in denen sie gleiche Fallzeit besitzen, also auch gleichen Radius, so sehen wir an der Verschiedenheit der Tangentenrichtungen in den betreffenden Punkten, daß die Teilchen verschiedene Verdampfungsgeschwindigkeiten besitzen und nicht dieselbe, wie man erwarten sollte. Und zwar ist diesbezüglich die Verdampfungsgeschwindigkeit um so kleiner, je älter das Teilchen ist, bis es diesen Radius angenommen hat. Man sieht an dieser Kurvenschar deutlich den Einfluß des Alters der Teilchen auf die Verdampfung. Es kam gelegentlich vor, daß Teilchen mit derselben Fallzeit eingefangen wurden, ihre Verdampfungskurven decken sich vollkommen. Die Kurvenschar Fig. 4b wurde erhalten, nachdem der oben

[1]) A. Millikan, Phys. Rev. **21**, 217, 1923.

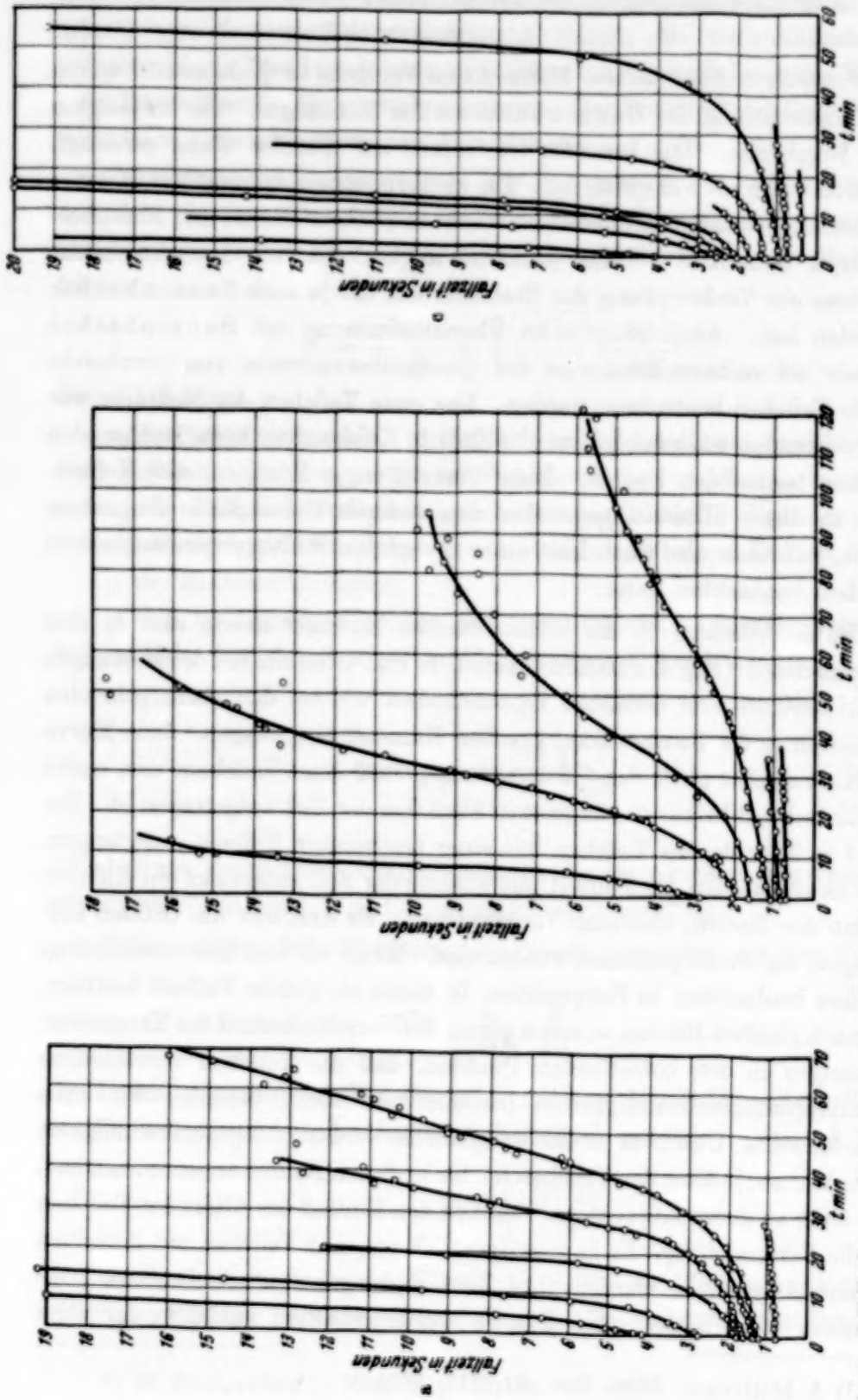


Fig. 4. a) Fallzeiten verdampfender Quecksilbertröpfchen verschiedener anfänglicher Größe in Kohlensäure, die nur mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd gereinigt wurde ($p = 70{,}0$ cm Hg, $T = 292^0$ C, Plattenabstand 0,214 cm, Fallstrecke 0,141 cm). b) Fallzeiten verdampfender Quecksilbertröpfchen verschiedener anfänglicher Größe in Kohlensäure, der 1% Sauerstoff zugefügt war ($p = 73{,}0$ cm Hg, $T = 292^0$ C). c) Fallzeiten verdampfender Quecksilbertröpfchen in Kohlensäure, die sorgfältig gereinigt wurde (glühendes Kupfer) ($p = 71{,}5$ cm Hg, $T = 294^0$ C).

verwendeten Kohlensäure ungefähr 1% Sauerstoff zugefügt wurde. Man sieht aus diesen Kurven, daß durch Zusatz geringer Mengen eines chemisch aktiven Gases, in unserem Fall Sauerstoff, die Verdampfung stark zu beeinflussen ist, es tritt der Einfluß des Alters auf die Verdampfung noch deutlicher hervor. An dem Umbiegen der Kurven erkennt man das Stabilwerden der Teilchen. Die Kurvenschar Fig. 4c ist nun erhalten, nachdem die Kohlensäure aufs sorgfältigste gereinigt wurde. Man sieht, wie jetzt plötzlich die verschiedenen Teilchen in Zeitpunkten, in denen sie dieselbe Fallzeit besitzen (Schnittpunkt der Kurvenschar mit einer Geraden parallel zur Abszissenachse), auch gleiche Verdampfungsgeschwindigkeit, gleiche Tangentenrichtung haben.

Die Kurven lassen sich durch eine Verschiebung parallel zur Abszissenachse zur Deckung bringen. Ein Einfluß des Alters ist nicht mehr vorhanden. Allen Teilchen kommt ein gemeinsames Verdampfungsgesetz zu.

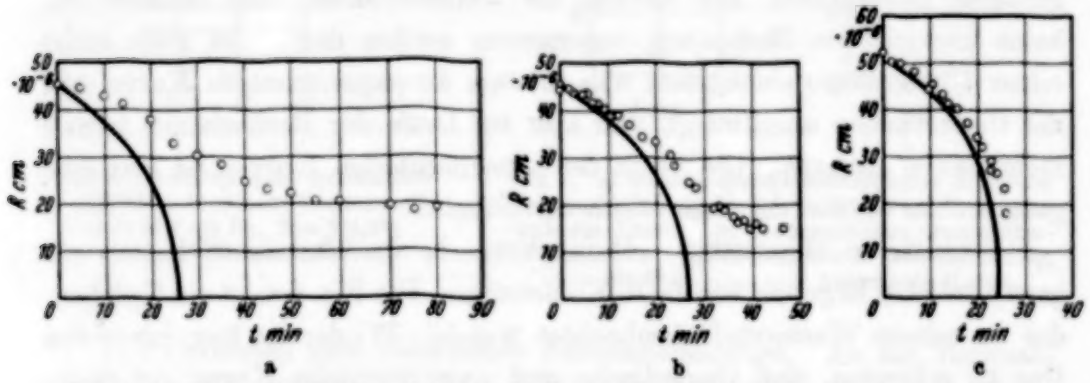


Fig. 5. a) Verdampfendes Quecksilbertröpfchen in Kohlensäure mit 1% Sauerstoffzusatz (Fig. 4b) ($p = 73{,}4$ cm Hg, $T = 292^0$ C). ——— berechnete Kurve. b) Verdampfendes Quecksilbertröpfchen in Kohlensäure (Fig. 4a) ($p = 70{,}5$ cm Hg, $T = 292{,}6^0$ C). ——— berechnete Kurve. c) Verdampfendes Quecksilbertröpfchen in reiner Kohlensäure (Fig. 4c) ($p = 71{,}5$ cm Hg, $T = 295{,}2^0$ C). ——— berechnete Kurve.

Hier ist nun ganz besonders hervorzuheben, daß in reiner Kohlensäure alle Teilchen verdampfen, von vornherein stabile oder stabil werdende lassen sich nicht gewinnen. Aus diesen Resultaten geht nun hervor, daß die stabilen Teilchen in Kohlensäure von Verunreinigungen dieses Gases herrühren und daß eine Zumischung von geringen Mengen Sauerstoff das Auftreten von stabilen Teilchen hervorrufen kann. Daß die vom Kippschen Apparat erzeugte Kohlensäure Sauerstoff enthält, konnte man während der Versuche daran erkennen, daß das zur Entfernung des Sauerstoffs angewendete glühende Kupfer sich stark schwärzte. Auch Sanzenbacher beschreibt eine Beobachtung, die auf eine chemische Reaktion zwischen Quecksilber und Sauerstoff schließen läßt. Sein Quecksilbervorrat bei

seinen Versuchen in Luft zeigte eine bräunliche Oberflächenschicht. Das Stabilwerden ist nun wohl so zu erklären, daß das Teilchen während der Beobachtung oberflächlich oxydiert und daß diese Oxydschicht infolge der Verdampfung (Verkleinerung der Oberfläche) dichter wird und so die Verdampfung immer mehr behindert. Es ist auch möglich, daß die Teilchen schon von Anfang an eine gewisse Menge Oxyd oder eine andere chemische Verunreinigung auf ihrer Oberfläche mit sich tragen.

Aus den drei Kurvenscharen seien einige Teilchen herausgegriffen und im Bilde der aus der Fallzeit berechnete Radius in Funktion der Zeit gezeigt (Fig. 5). In die Bilder ist jeweils noch die theoretisch berechnete Verdampfungskurve unter Berücksichtigung des Drucksprungs eingezeichnet. Als Wichtigstes ist die gute Übereinstimmung zwischen berechneter und experimentell gefundener Verdampfungskurve im Falle reiner Kohlensäure zu beachten, wenn auch der zahlenmäßigen Übereinstimmung infolge der geringen Genauigkeit, mit welcher der Diffusionskoeffizient bekannt ist, keine übertriebene Bedeutung zugemessen werden darf. Im Falle nicht reiner Kohlensäure sieht man, wie anfangs die experimentelle Kurve sich der theoretischen anschmiegt, sich aber im Laufe der Beobachtung immer mehr davon entfernt. Die Form der experimentellen Kurven ist hier eine ganz andere als die der theoretisch berechneten.

Versuche in Wasserstoff. Meine Versuche in Wasserstoff hatten ein ganz ähnliches Ergebnis wie die in Kohlensäure. Die Fig. 6 zeigt ein Teilchen, das in reinem Wasserstoff beobachtet wurde. Wieder ist hier im reinen Gas zu erkennen, daß theoretische und experimentelle Kurve gut übereinstimmen. Alle beobachteten Teilchen verdampften. Wenn das Teilchen von Fig. 6 vom Radius $R = 30 \cdot 10^{-6}$ cm an beginnt, ein klein wenig von der theoretischen Kurve abzuweichen, so ist daraus zu schließen, daß dieses Teilchen doch noch einer äußerst kleinen Störung unterlag. Das Teilchen ist nicht stabil geworden, sondern bis zur Unsichtbarkeit verdampft. In nicht gereinigtem Wasserstoff und in solchem, der mit 1% Sauerstoff vermischt war, waren die Ergebnisse analog denen in Kohlensäure.

Versuche in reinem Sauerstoff und Luft. Meine Ergebnisse in diesen beiden Gasen sind unter sich ähnlich, weichen aber naturgemäß von denen in Kohlensäure und Wasserstoff ab. Von vornherein stabile Teilchen (Fig. 7a) waren hier vorhanden. Diese erschienen in besonders großer Zahl beim schwachen Erwärmen des Quecksilbervorrats, eine Beobachtung, die auch Sanzenbacher in Kohlensäure machte; in Luft beobachtete Sanzenbacher keine stabilen Teilchen. Soweit die Teilchen verdampften, waren sie, wie zu erwarten war, stark in ihrer Verdampfung gestört (Fig. 7b).

Bei keinem meiner beobachteten Teilchen in den beiden Gasen Luft und Sauerstoff stimmte die Form der experimentellen Kurve mit der berechneten überein. Die Luft und der Sauerstoff wurden mit Phosphorpentoxyd getrocknet und mit Hilfe eines Glaswollepfropfens mechanisch von Staubpartikeln befreit. Wurde ohne Erwärmen des Quecksilbers Gas durch die Kammer gesaugt, so kam nie eine Partikel ins Gesichtsfeld. Es kann also das Auftreten stabiler Partikeln nicht durch Staubpartikeln erklärt werden.

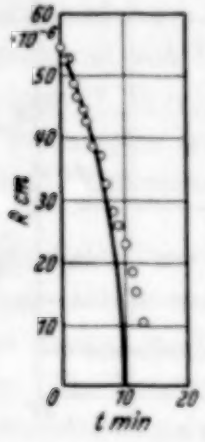


Fig. 6. Verdampfendes Quecksilbertröpfchen in reinem Wasserstoff ($p = 63{,}7$ cm Hg, $T = 294{,}3^0$). ——— berechnete Kurve.

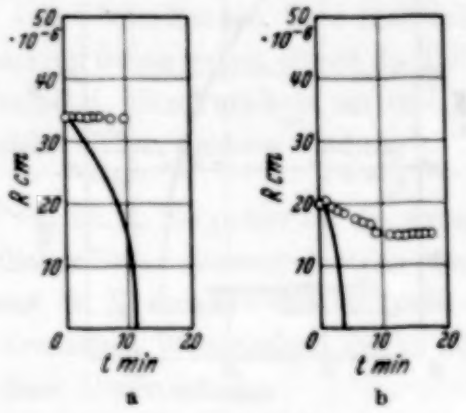


Fig. 7. a) Stabiles Quecksilbertröpfchen in reinem Sauerstoff ($p = 73{,}1$ cm Hg, $T = 297{,}3^0$ C). ——— berechnete Kurve. b) Verdampfendes Quecksilbertröpfchen in reinem Sauerstoff ($p = 73{,}9$ cm Hg, $T = 294{,}8^0$ C). ——— berechnete Kurve.

IV. Beziehung zum elektrischen Elementarquantum. An der Mehrzahl der untersuchten Teilchen wurden außer der Fallzeit im Erdfeld noch die Steigzeit bei zugeschaltetem elektrischen Feld zur Bestimmung der elektrischen Ladung gemessen. Die Ladung berechnet sich aus dem bekannten Ausdruck:

$$n e = \frac{4\pi}{3} R^3 \sigma g \left(\frac{v_1}{v_2} + 1\right) \frac{d}{V}.$$

Dabei bedeuten: n eine ganze Zahl, e das elektrische Elementarquantum, v_1 die Steiggeschwindigkeit, v_2 die Fallgeschwindigkeit, V die Spannung zwischen den Kondensatorplatten, d den Abstand der Kondensatorplatten.

Meine experimentellen Ergebnisse bezüglich der elektrischen Elementarladung lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen: In den Gasen Kohlensäure und Wasserstoff werden, sofern dieselben rein sind, keine Unterschreitungen der elektrischen Elementarladung (Fig. 8) erhalten. Die von Sanzenbacher festgestellten Überschreitungen der elektrischen Elementarladung in Wasserstoff treten nicht auf. In Luft und Sauerstoff

dagegen treten an den stabilen Partikeln, soweit sie genügend klein sind, in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen Unterschreitungen (Fig. 9) auf. Soweit die Teilchen in diesen zwei Gasen verdampfen, treten ganz in Übereinstimmung mit Sanzenbacher an derartigen Teilchen

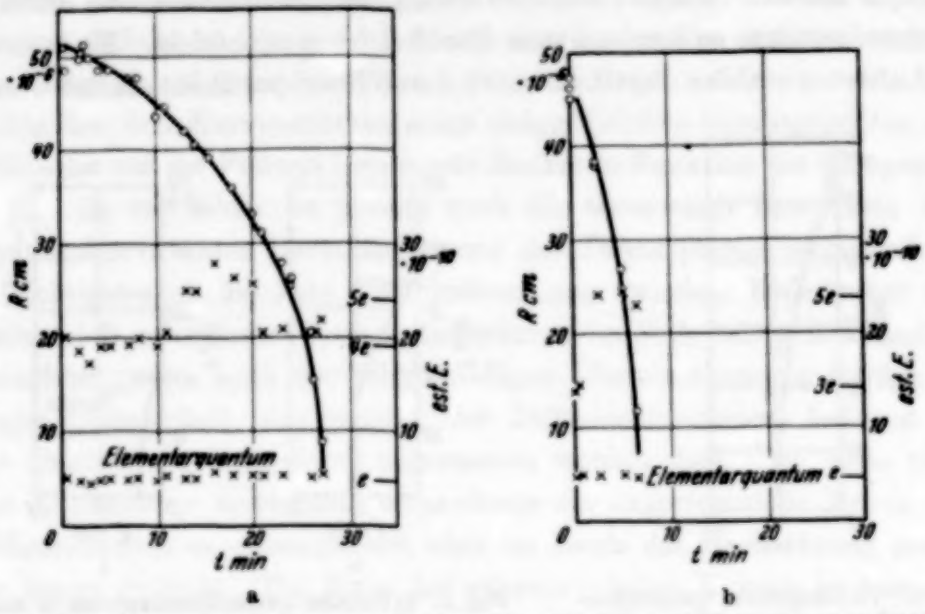


Fig. 8. a) Ladungsmessung an verdampfendem Quecksilbertröpfchen in reiner Kohlensäure ($p = 71{,}5$ cm Hg, $T = 295{,}2^0$ C). ——— berechnete Kurve. b) Verdampfendes Quecksilbertröpfchen in reinem Wasserstoff ($p = 62{,}6$ cm Hg, $T = 297{,}5^0$ C). ——— berechnete Kurve.

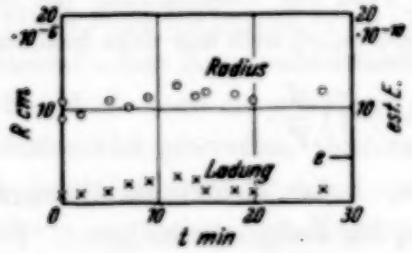


Fig. 9. Stabiles, Unterschreitungen zeigendes Quecksilbertröpfchen in Luft ($p = 71{,}6$ cm Hg, $T = 294{,}9^0$ C).

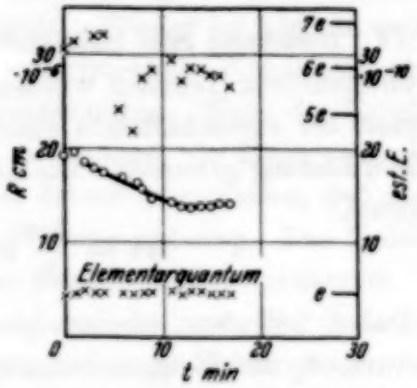


Fig. 10. Ladungsmessung an einem verdampfenden Quecksilbertröpfchen in Sauerstoff ($p = 73{,}9$ cm Hg, $T = 294{,}8^0$ C).

keine merkbaren Unterschreitungen (Fig. 10) auf. Die an diesen Teilchen bestimmt auftretende Oberflächenschicht, welche die weitere Verdampfung verhindert, kann also für die Unterschreitungen allein nicht verantwortlich gemacht werden. Die Unterschreitungen, die an stabilen Teilchen gefunden werden, lassen sich vielleicht so erklären, daß diese Teilchen nicht aus einem

einzelnen, sondern aus einem Konglomerat von stabilen Teilchen gebildet werden, die am Zusammenfließen zu einem Teilchen durch die Oberflächenschicht gehindert werden.

V. Zusammenfassung. Als das Hauptergebnis der vorliegenden Arbeit möchte ich das Gelingen bezeichnen, die Bedingungen aufgefunden zu haben, unter denen submikroskopische Quecksilberpartikeln so verdampfen, wie es theoretische Überlegungen erfordern. Die Störung der Verdampfung, das Stabilwerden der Teilchen in Kohlensäure und Wasserstoff wird erkannt als herrührend von Verunreinigungen der betreffenden Gase insbesondere mit Sauerstoff. In reinen chemisch passiven Gasen treten, soweit die Teilchen durch Verdampfen erzeugt werden, keine stabilen Partikeln auf und damit auch keine Unterschreitungen der elektrischen Elementarladung[1]).

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. E. Regener für die Anregung zu dieser Arbeit und seine freundliche Unterstützung bestens danken. Ebenso danke ich Herrn Privatdozent W. Braunbek für wertvolle Ratschläge. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Bereitstellung von Mitteln für diese Untersuchung.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

---

[1]) F. Ehrenhaft, ZS. f. Phys. **45**, 557, 1927.

Zur Deutung des Stromleitungsmechanismus in dielektrischen Flüssigkeiten bei hohen Feldern[1].

Von **Alexander Nikuradse** in München.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1932.)

In reinen dielektrischen Flüssigkeiten mit sauberen Elektroden sind Sättigungsströme vorhanden. Nach dem Durchlaufen des Sättigungsgebiets, das in reinen Flüssigkeiten bis zu etwa 10^5 Volt/cm reicht, fängt der Strom mit wachsender Feldstärke an sehr stark zu steigen. Diese Grenzfeldstärke $\mathfrak{E}_0$ hat z. B. in reinem Toluol den Wert von etwa $1{,}2 \cdot 10^5$ Volt/cm. Bei Steigerung der Feldstärke um etwa eine Potenz tritt elektrische Funkenentladung auf. Die Durchschlagsfeldstärke $\mathfrak{E}_d$ in Toluol beträgt etwa $1{,}3 \cdot 10^6$ Volt/cm (als Mittelwert gerechnet, Elektrodenanordnung: Parallele Platten, Schichtdicke $\delta = 0{,}52$ mm). Die Abweichung vom Exponentialgesetz [der Abhängigkeit des Stromes J von der Elektrodenentfernung δ bei konstanter Feldstärke $\mathfrak{E}$ $(\mathfrak{E}_0 < \mathfrak{E} < \mathfrak{E}_d)$] wird näher studiert, verschiedene Typen von $J = f(\delta)$-Kurven diskutiert und die Abhängigkeit der Ionisierungszahl und des Anlagerungskoeffizienten von der Feldstärke rechnerisch verfolgt. Es wird gezeigt, daß die rechnerisch bestimmten Werte des Exponentialkoeffizienten c der Stromspannungsgleichung mit den auf direktem Wege gefundenen gut übereinstimmen. Die Theorie ergibt denselben Verlauf des Stromes mit der Schichtdicke wie die Experimente.

Die vorliegende Arbeit soll zur Deutung der Stromleitungsvorgänge bei den hohen Feldstärken, die zwischen $\mathfrak{E}_0$ und $\mathfrak{E}_d$ liegen, beitragen.

Die früheren Untersuchungen[2]) haben gezeigt, daß bei hohen Feldstärken die relative Stromänderung der absoluten Spannungsänderung proportional ist

$$\frac{dJ}{J} = c \cdot dU.$$

Diese Differentialgleichung in Integralform geschrieben ergibt

$$J = J_0 \cdot e^{c\,U},$$

wo J den Strom, U die Spannung, J_0 den auf $U = 0$ extrapolierten Stromwert und c den Exponentialkoeffizienten darstellt. Die untere Schranke der Spannung U ist durch die Spannung U_0 gegeben, bei der der Strom

---

[1]) Siehe hierzu die Arbeiten von W. O. Schumann, „Über Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten", ZS. f. Phys. **76**, 707, 1932, eingehende theoretische Behandlung des Problems, und A. Nikuradse, „Die Abhängigkeit der Ionisierungszahl von der Feldstärke und die mittlere „Ionisierungsfeldstärke" in Flüssigkeiten". Ann. d. Phys. **13**, 851, 1932. Experimentelle Grundlagen.

[2]) A. Nikuradse, Phys. ZS. **29**, 778, 1928; Arch. f. Elektrot. **22**, 283, 1929.

nach dem Durchlaufen des Sättigungsgebietes wieder anzuwachsen beginnt. Aus U_0 errechnet sich $\mathfrak{E}_0 = U_0/\delta$, wo δ die Elektrodenentfernung bedeutet. Entsprechend dieser Überlegung kann man die Beziehung zwischen Strom und Spannung durch die Gleichung

$$J = J_s \cdot e^{c\,(U - U_0)} \tag{1a}$$

und die Beziehung zwischen Strom und Feldstärke dementsprechend

$$J = J_s \cdot e^{c\,(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0)} \tag{1b}$$

herstellen. J_s bedeutet hier den Sättigungsstrom. Die Betrachtungen sollen auf den stationären Zustand der Ladungsströmung beschränkt bleiben, um die Verhältnisse besser übersehen zu können. Die experimentellen Untersuchungen haben ergeben, daß die Feldverteilung zwischen den Elektroden in reinen Flüssigkeiten im stationären Zustand homogen ist[1]), und zwar auch bei hohen Feldstärken[2]). Deshalb dürfen wir die Feldstärke als $\mathfrak{E} = U/\delta$ definieren und sie in dieser einfachen Form in die Gleichungen einführen.

Studiert man die Beziehung (1a) bzw. (1b) bei verschiedenen Elektrodenentfernungen, so kann man daraus den Zusammenhang zwischen Strom und Elektrodenentfernung bei konstanter Feldstärke erhalten. Bei sehr dünnen Schichten ($\delta = 0{,}05$ bis $0{,}5$ mm) in reinen Flüssigkeiten kann dieser Zusammenhang angenähert durch ein Exponentialgesetz

$$J = J_s \cdot e^{\alpha' \delta} \tag{2a}$$

dargestellt werden[3]). Daraus wurde auf die Möglichkeit einer Stoßionisation geschlossen. Aus dieser Gleichung (2a) läßt sich die Anzahl der von einem Ladungsträger auf 1 cm Weglänge gebildeten Elektrizitätsträger bestimmen; sie ist durch die Konstante α' (Ionisierungszahl) gegeben. Die Resultate der experimentellen Forschung über die Natur der spontanen Ionisation in reinen Flüssigkeiten deuten darauf hin, daß sich die Quelle der Ionenerzeugung an den Elektroden befindet[4]). Diese primären Elektrizitätsträger wandern durch die Flüssigkeit und können bei hohen Feldern durch Stoß ionisierend wirken. In erster Linie ist anzunehmen, daß die Elektronen, die aus dem Elektrodenmetall stammen, ionisierend wirken. Nach dem Verlauf des Stromes, mit der Schichtdicke beurteilt, ist an-

---

[1]) J. Dantscher, Ann. d. Phys. **9**, 179, 1931.
[2]) F. Hehlgans, Phys. ZS. **32**, 718, 803, 1931.
[3]) A. Nikuradse, Die Naturwissensch. **10**, 233, 1931; Arch. f. Elektrot. **26**, 250, 1932.
[4]) A. Nikuradse, Phys. ZS. **32**, 945, 1931; Arch. f. Elektrot. **26**, 362, 1932.

zunehmen, daß die positiven Ionen in dem betrachteten Gebiet nicht ionisierend wirken.

Um die Ionisierungszahl α' auszurechnen, formen wir die Gleichung (2a) um:

$$\lg J = \lg J_s + \alpha' \delta. \tag{2b}$$

In logarithmischer Darstellung ergibt diese Funktion eine Gerade mit dem Neigungswinkel α', woraus α' leicht ermittelt werden kann. Außerdem kann α' durch partielle Differentiation der Gleichung (2b) gewonnen werden. Es ist

$$\alpha' = \frac{\partial (\lg J)}{\partial \delta}.$$

Die Gleichung (1b) stellt die Abhängigkeit des Stromes von der Feldstärke bei konstanter Schichtdicke dar. Die Gleichung (2a) gibt die Abhängigkeit des Stromes von der Schichtdicke bei konstanter Feldstärke an. Beide Stromgleichungen müssen einander gleich sein:

$$J = J_s \cdot e^{c\,\delta\,(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0)} = J_s \cdot e^{\alpha' \delta}$$

oder

$$\alpha' = c\,(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0). \tag{3}$$

Diese Gleichung gibt die Abhängigkeit der Ionisierungszahl α' von der Feldstärke. Dabei ist eine einfache Proportionalität vorhanden, wenn die Größe c unabhängig von der Elektrodenentfernung ist.

In manchen Flüssigkeiten, insbesondere bei großen Schichtdicken beinahe bei allen untersuchten Flüssigkeiten, tritt eine *Abweichung* von dem *exponentiellen Verlauf* des Stromes von der Schichtdicke auf: $\lg J$ steigt mit δ langsamer als linear an[1]). Die Fig. 1 zeigt die Meßergebnisse in reinem und entgastem Toluol mit sauberen Elektroden. Die Kurven stellen die Abhängigkeit des Logarithmus des Stromes von der Elektrodenentfernung dar, die die Abweichung vom

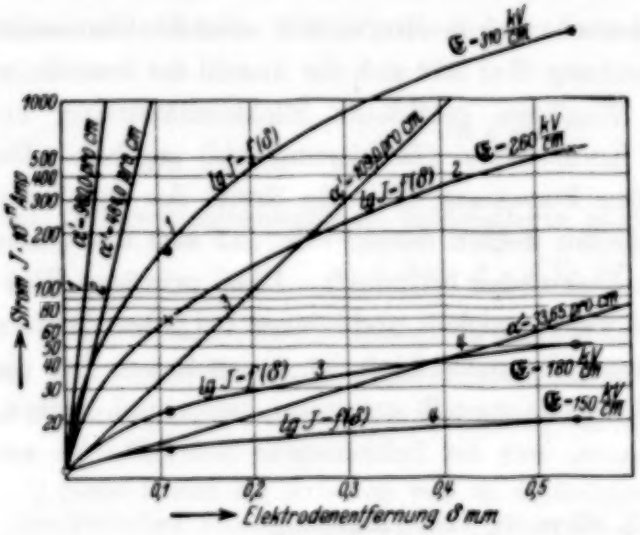


Fig. 1.

Die Abhängigkeit des Logarithmus des Stromes von der Elektronenentfernung bei verschiedenen Feldstärken im gereinigten *Toluol* mit den Tangenten im Ursprung. Die Zahlen 1, 2, 3 und 4 zeigen die zugehörigen Tangenten zu $\lg J = f(\delta)$.

[1]) A. Nikuradse, Ann. d. Phys. **13**, 851, 1932, Nr. 7.

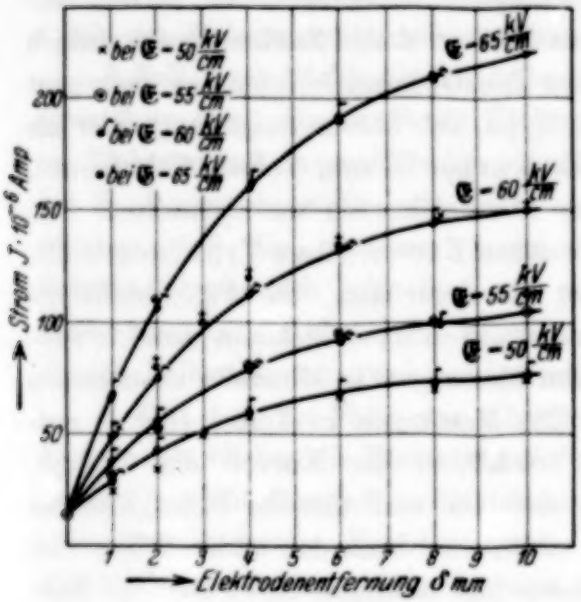


Fig. 2.
Die Abhängigkeit des Stromes von der Elektrodenentfernung bei konstanten Feldstärken im Nitrobenzol.
Die eingetragenen Punkte (× ⊙ ϕ •) sind die Meßergebnisse. Die Fähnchen stellen die gerechneten Werte dar.

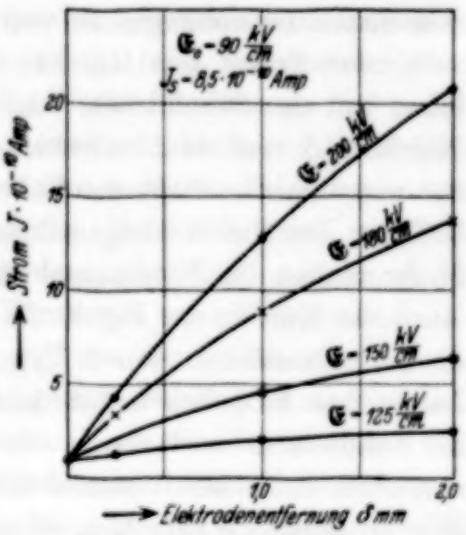


Fig. 3.
Die Abhängigkeit des Stromes von der Schichtdicke bei verschiedenen konstanten Feldstärken in Mineralöl.

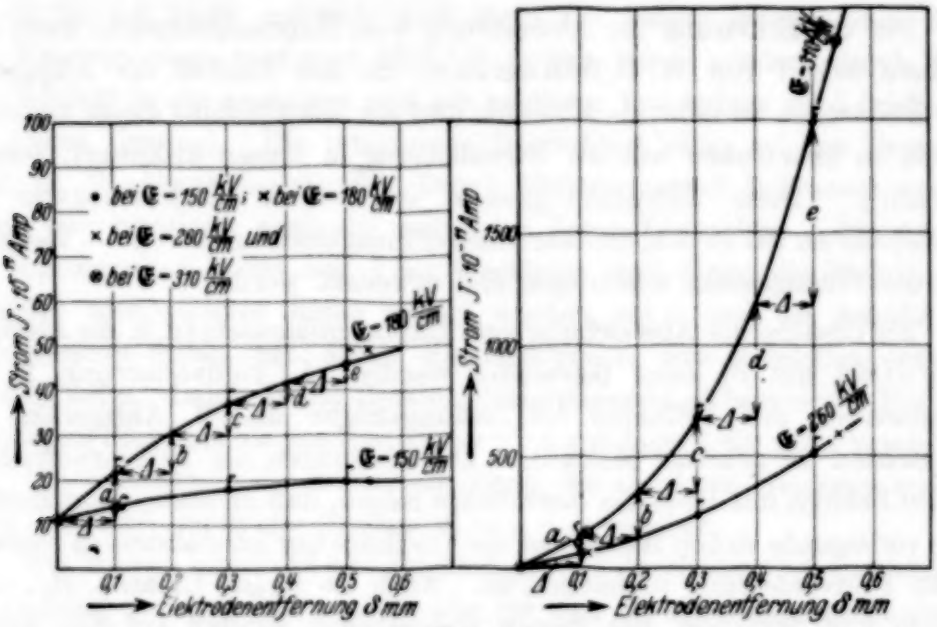


Fig. 4.
Die Abhängigkeit des Stromes von der Elektrodenentfernung im gereinigten *Toluol* bei verschiedenen konstanten Feldstärken.
Die Punkte mit Fähnchen stellen die gerechneten Werte dar. Die eingetragenen Punkte (• × ⊗) sind experimentell gewonnen.

Exponentialgesetz ganz deutlich zeigen. Alle in dieser Arbeit behandelten Fälle stellen diese Art an Kurven dar. Zeichnet man einfach den Strom in Abhängigkeit von der Elektrodenentfernung, so bekommt man zwei Typen von Kurven; 1. Typ: Der Strom steigt langsamer als linear mit der Schichtdicke an. Es wurden Hexan, Toluol, Chlorbenzol, Nitrobenzol und fünf verschiedene Mineralölsorten durchgemessen. In der vorwiegenden Zahl der Fälle wurden Kurven dieses Typs festgestellt. 2. Typ: Der Strom steigt schneller als linear an. Die Fig. 2 stellt die Meßergebnisse in Nitrobenzol dar. Diese Kurven gehören zum 1. Typ. Auch die Kurven der Fig. 3, die den Messungen in Mineralöl entnommen sind, repräsentieren den 1. Typ. Die Messungen in Toluol (Fig. 4) enthalten bei Feldstärken 158 und 180 kV/cm die Kurven des 1. Typs. Es wurde aber auch beobachtet, daß ein und dieselbe Flüssigkeit bei denselben Feldstärken einmal den einen und dann den anderen Typ von Kurven ergibt. Wahrscheinlich spielen hier minimale Reste fremder Substanzen eine Rolle, die trotz sorgfältiger Reinigung in der Flüssigkeit zurückbleiben. Es kommt auch vor, daß die Kurven mit steigenden Feldstärken vom 1. Typ allmählich in den 2. übergehen. Die Kurven der Fig. 4 zeigen dieses deutlich. Bei $\mathfrak{E} = 150$ und 180 kV/cm steigt der Strom mit der Schichtdicke langsamer als linear, und bei $\mathfrak{E} = 260$ und 310 kV/cm schneller.

Für die Erklärung der Abweichung vom Exponentialgesetz kann eine frühere Arbeit von W. O. Schumann, die den Einfluß der Anlagerung der Elektronen an neutrale Moleküle und der Rückbildung dieser negativen Ionen in Elektronen auf die Stromleitung in Gasen diskutiert, benutzt werden[1]). Diese Betrachtungsweise ist von W. O. Schumann anschließend an die in den dielektrischen Flüssigkeiten gewonnenen Resultate auf die Flüssigkeiten übertragen und erweitert worden[2]).

Als Ursache der Abweichung vom Exponentialgesetz [d. h. die Abnahme $d(\lg J)/d\delta$ mit δ] kann betrachtet werden: 1. Feldverzerrung, 2. Rekombination und Diffusion der Ladungsträger und 3. Anlagerung von Elektronen an neutrale Moleküle. Die Messungen der Feldverteilung bei hohen Feldern mit Hilfe des Kerreffekts zeigen, daß im stationären Zustand (die vorliegende Arbeit betrachtet die Vorgänge nur im stationären Zustand) keine Feldverzerrung vorhanden ist. Auch die zweite Ursache, Rekombination und Diffusion, hat keinen wesentlichen Einfluß auf den Verlauf des Stromes mit der Elektrodenentfernung bei konstanter Feldstärke, wie

---

[1]) W. O. Schumann, Arch. f. Elektrot. **12**, 601, 1923.
[2]) W. O. Schumann, ZS. f. Phys. **76**, 707, 1932.

die von W. O. Schumann durchgeführte Rechnung zeigt[1]). Hingegen spielt der Anlagerungsprozeß eine wesentliche Rolle.

1. Fall. Nach Gleichung (2a) haben wir es im wesentlichen mit folgendem Prozeß zu tun. Das stoßende Elektron erzeugt beim ionisierenden Stoß ein Elektron und ein positives Ion. Nach dem Verlauf der Kurven $\lg J = f(\delta)$ bei $\mathfrak{E} = \text{const}$ beurteilt, wie auch oben erwähnt, kann wohl gefolgert werden, daß die positiven Ionen im untersuchten Feldstärke- und Schichtdichtebereich beim Stoß mit neutralen Molekülen keine merkliche Ionisierung hervorrufen. Nach jedem ionisierenden Stoß haben wir in diesem Falle also nur zwei ionisierende Elemente: zwei Elektronen.

2. Fall. a) Im Falle der Abweichung von der Gleichung (2a), wie Fig. 1 zeigt, blieben die Elektronen auf der ganzen Strecke, bis sie die Anode erreichen, nicht dauernd im Elektronenzustand, wie dies bei Gleichung (2a) angenommen wird. Ein bestimmter Prozentsatz von Elektronen geht durch den Anlagerungsprozeß (man denke z. B. an Elektronenaffinität der Flüssigkeitsmoleküle bzw. der minimalen fremden Substanzen) in Ionenzustand über und verliert damit die Ionisierungsfähigkeit. Werden von einem Elektron auf 1 cm Weglänge bei bestimmter Feldstärke α' Elektronen erzeugt, so wird auf derselben Weglänge ein Teil der Elektronen, und zwar ε' an neutrale Gebilde angelagert.

b) Es ist leicht möglich, daß nicht bei jedem ionisierenden Stoß ein Elektron vom neutralen Molekül befreit wird, sondern durch Stoß das Molekül in ein negatives und ein positives Ion zerlegt wird (vielleicht auf einem Umweg). Die prinzipielle Möglichkeit eines solchen Prozesses zeigt W. Wallace Lozier[2]) Durch Elektronenstoß in Wasser wurden neben den positiven auch die negativen Ionen beobachtet. Die Anzahl der ionisierenden Stöße auf 1 cm Weglänge, bei denen die Moleküle in negative und positive Ionen zerlegt werden, sei $\varkappa$, und die Anzahl der ionisierenden Stöße, bei denen die Elektronen von Molekülen entfernt werden, sei α. Dann ist die Gesamtionisierungszahl $\alpha' = \alpha + \varkappa$. Ein Teil von diesen Elektronen α pro Zentimeter wird angelagert, der mit ε bezeichnet sei. Die Gesamtzahl der negativen Ionen, die auf 1 cm Weglänge erzeugt wird, ist dann durch die Summe $\varepsilon' = \varepsilon + \varkappa$ gegeben.

Wir müssen uns wohl bewußt bleiben, daß durch die oben geschilderte Vorstellung wahrscheinlich nicht alle für den Stromleitungsmechanismus in Betracht kommenden Elementarprozesse (Anregung, Ionisierung in Stufen usw.) erfaßt worden sind. Wenn diese einfachen Annahmen über

[1]) W. O. Schumann, ZS. f. Phys. **76**, 707, 1932.
[2]) W. W. Lozier, Phys. Rev. (2) **36**, 1417, 1930, Nr. 8.

den Ionisierungsvorgang gemacht werden, so geschieht dieses in der Hoffnung, daß wenigstens die Grundzüge des Stromleitungsphänomens im wesentlichen zu erkennen.

Uns interessiert hier hauptsächlich der *2. Fall*, der als Allgemeinfall zu betrachten ist. Wir wollen unseren weiteren Betrachtungen zunächst den Prozeß a) zugrunde legen.

Bezeichnet man die Elektronendichte durch n, die Elektronengeschwindigkeit durch v, die Dichte der negativen Ionen durch N und die Geschwindigkeit der negativen Ionen durch V, so gelten nach Schumann[1]) die Differentialgleichungen

$$\frac{dnv}{dx} = vn\alpha' - vn\varepsilon' \quad \text{und} \quad \frac{dNV}{dx} = nv\varepsilon',$$

in denen α' die von einem Elektron pro Zentimeter durch Stoß erzeugte Zahl der negativen Träger und ε' die pro Zentimeter durch Anlagerung in den Ionenzustand übergegangene Elektronenzahl bedeuten soll. Es wurde bereits erwähnt, daß die früheren Untersuchungen die Annahme zulassen, daß bei spontaner Ionisation die Elektronenauslösung aus dem Metall eine wesentliche Rolle spielt. Wir nehmen an, daß als primäre Träger die an der Kathode entstandenen Elektronen zu betrachten sind. Nach der Integration der obigen Differentialgleichungen erhalten wir

$$nv = n_0 v \cdot e^{(\alpha' - \varepsilon')\delta},$$

$$NV = n_0 v \frac{\varepsilon'}{\alpha' - \varepsilon'} (e^{(\alpha' - \varepsilon') \cdot \delta} - 1),$$

und die Gesamtströmung ist dann durch die Summe

$$Z = nv + NV = n_0 v \left[\frac{\alpha'}{\alpha' - \varepsilon'} \cdot e^{(\alpha' - \varepsilon') \cdot \delta} - \frac{\varepsilon'}{\alpha' - \varepsilon'} \right]$$

gegeben. n_0 bedeutet hier die bei spontaner Ionisation pro Flächeneinheit erzeugte Elektronenzahl. Diese Gleichung gilt für den Fall, wenn der Anlagerungskoeffizient ε' kleiner als die Ionisierungszahl α' ist. Das entspricht den Kurven des 2. Typs (Fig. 4). Ist aber $\varepsilon' > \alpha'$, so gilt

$$Z = nv + NV = n_0 v \left[\frac{\varepsilon'}{\varepsilon' - \alpha'} - \frac{\alpha'}{\varepsilon' - \alpha'} \cdot e^{-(\varepsilon' - \alpha') \cdot \delta} \right].$$

Dieser Fall entspricht den Kurven des 1. Typs (Fig. 4). Multiplizieren wir diese Gleichung mit der Ladung e und mit der Fläche F der Elektrode,

[1]) Ausführliche Ableitung siehe in der Arbeit von W. O. Schumann, ZS. f. Phys. **76**, 707, 1932.

so erhalten wir die Abhängigkeit des Stromes von der Elektrodenentfernung bei konstanter Feldstärke.

$$J = J_s\left[\frac{\varepsilon'}{\varepsilon'-\alpha'} - \frac{\alpha'}{\varepsilon'-\alpha'}\cdot e^{-(\varepsilon'-\alpha')\cdot\delta}\right]\cdots, \tag{2c}$$

wo $J_s = n_0 v\cdot e\cdot F$ den Sättigungsstrom bedeutet. Oder setzen wir

$$A = J_s\cdot\frac{\varepsilon'}{\varepsilon'-\alpha'}, \tag{4}$$

$$B = J_s\cdot\frac{\alpha'}{\varepsilon'-\alpha'}, \tag{5}$$

in die Gleichung (2c) ein, so erhalten wir

$$J = A - B\cdot e^{-(\varepsilon'-\alpha')\cdot\delta}. \tag{6}$$

Um die Differenz μ zwischen dem Anlagerungskoeffizienten ε' und der Ionisierungszahl α'

$$\mu = \varepsilon' - \alpha' \tag{7}$$

zu berechnen, teilen wir die δ-Achse der Fig. 2 bzw. 4 in gleiche Teile Δ, so wie das in der Fig. 4 gezeigt wird. Das Verhältnis der nacheinander folgenden Zunahmen der Stromstärke nach jedem Δ ergibt $e^{\mu\Delta}$. Es ist

$$\frac{a}{b} = \frac{b}{c} = \frac{c}{d} = \cdots = e^{\mu\Delta}$$

und daraus

$$\mu = \frac{\lg\left(\frac{a}{b}\right)}{\Delta} = \frac{\lg\left(\frac{b}{c}\right)}{\Delta} = \frac{\lg\left(\frac{c}{d}\right)}{\Delta} = \cdots \tag{8}$$

Bei $\delta = 0$ degeneriert die Gleichung (6) zur Gleichung (9)

$$J = A - B = J_s. \tag{9}$$

Die Differenz der Konstanten A und B ergibt den Sättigungsstrom. Ziehen wir von Gleichung (6) die Gleichung (9) ab, so erhalten wir

$$J - J_s = B\left[1 - e^{-(\varepsilon'-\alpha')\cdot\delta}\right].$$

Daraus errechnet sich die Konstante B

$$B = \frac{J - J_s}{1 - e^{-(\varepsilon'-\alpha')\cdot\delta}}. \tag{10}$$

Die Größe $\mu = (\varepsilon' - \alpha')$ ist bereits rechnerisch bestimmt. Der Sättigungsstrom J_s ist durch Experimente bekannt. Außerdem liefern die Experimente auch den Strom J bei jeweiligem δ. Also kann die Konstante B zahlenmäßig ermittelt werden. Die Gleichung (9) liefert dann auch die Konstante A.

Tabelle 1.

Die Konstanten μ, α', ε', A und B bei verschiedenen Feldstärken in Nitrobenzol.

Konstante	Feldstärke in kV/cm			
	50	55	60	65
μ pro cm	2,942	2,85	2,75	2,72
$B \cdot 10^{-6}$ Amp. . . .	66,0	95,0	146,0	220,5
$A \cdot 10^{-6}$ Amp. . . .	80,0	109,0	160,0	234,5
ε'/α'	1,212	1,15	1,095	1,065
α' pro cm	13,9	19,0	29,0	41,8
ε' pro cm	16,842	21,85	31,75	44,52
$\sqrt{\alpha'}$	3,72	4,35	5,37	6,46
$\sqrt{\varepsilon'}$	4,10	4,66	5,63	6,66

$J_s = 14{,}0 \cdot 10^{-6}$ Amp.

Tabelle 2.

Die Konstanten μ, α', ε', A und B bei verschiedenen Feldstärken in Mineralöl.

Konstante	Feldstärke in kV/cm			
	125	155	180	200
μ pro cm	10,99	7,00	5,10	4,05
$B \cdot 10^{-10}$ Amp. . .	17,25	73,0	201,0	359,0
$A \cdot 10^{-10}$ Amp. . .	25,75	81,5	209,5	367,5
ε'/α'	1,490	1,117	1,042	1,022
α' pro cm	22,4	60,0	121,2	184,0
ε' pro cm	33,39	67,0	126,3	188,05
$\sqrt{\alpha'}$	4,73	7,74	11,0	13,55
$\sqrt{\varepsilon'}$	5,77	8,2	11,30	13,7

$J_s = 8{,}5 \cdot 10^{-10}$ Amp.

Tabelle 3.

Die Konstanten μ, α', ε', A und B bei verschiedenen Feldstärken in Toluol.

Konstante	Feldstärke in kV/cm			
	150	180	260	310
μ pro cm	33,65	23,1	— 24	— 44
$\mu = (\varepsilon' - \alpha')$				
$B \cdot 10^{-11}$ Amp. . .	11,0	52,0	222,0	229
$A \cdot 10^{-11}$ Amp. . .	22,0	63,0	210,5	240
ε'/α'	2,0	1,212	0,950	0,953
α' pro cm	33,65	109,0	484	960
ε' pro cm	67,30	132,1	460	915
$\sqrt{\alpha'}$	5,74	10,4	22	31
$\sqrt{\varepsilon'}$	8,2	11,48	21,4	30,25

$J_s = 11{,}0 \cdot 10^{-11}$ Amp.

Dividieren wir die Gleichung (4) durch die Gleichung (5), so erhalten wir

$$\frac{A}{B} = \frac{\varepsilon'}{\alpha'}. \tag{11}$$

Die Gleichungen (7) und (11) stellen zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten ε' und α' dar. Daraus können also der Anlagerungskoeffizient ε' und die Ionisierungszahl α' berechnet werden.

In der Tabelle 1 sind die gerechneten Konstanten μ, A, B, ε'/α', ε' und α' für Nitrobenzol bei den Feldstärken 50, 55, 60 und 65 kV/cm wiedergegeben. Die Tabelle 2 gibt dieselben Konstanten bei den Feldstärken 125, 155, 180 und 200 kV/cm, die für gereinigtes Mineralöl ausgerechnet wurden, wieder. In der Tabelle 3 sind die für Toluol ausgerechneten Werte von den obigen Konstanten, und zwar bei den Feldstärken 150, 180, 260 und 310 kV/cm wiedergegeben. Die Ionisierungszahl α' kann auch aus dem Verlauf der Kurve $\lg J = f(\delta)$ ermittelt werden. Man legt zu dieser Kurve eine Tangente zum Ursprung, also bei $\delta = 0$. Bei sehr kleinen Elektrodenentfernungen kann angenommen werden, daß das Exponentialgesetz [Gleichung (2a)] angenähert gilt. In der Fig. 1 sind die Tangenten zu den Kurven $\lg J = f(\delta)$ bei $\delta = 0$ für verschiedene Feldstärken eingezeichnet, woraus die Ionisierungszahl α' ausgerechnet werden kann. In einer anderen Arbeit[1]) wurde die Ionisierungszahl α' aus den Tangenten, die zu den Kurven $\lg J = f(\delta)$ im Ursprung nach Augenmaß gezogen wurden, ermittelt. Die Ionisierungszahl stellt den Differentialquotienten der Funktion $\lg J = f(\delta)$ bei $\delta = 0$ dar. Nun weist die graphische Bestimmung des Differentialquotienten in einem bestimmten Punkt der Kurve eine sehr beschränkte Genauigkeit auf, da die Tangente sich nur ungenau bestimmen läßt. Es ist bedeutend einfacher, den Berührungspunkt einer Tangente zu bestimmen, wenn deren Richtung gegeben ist. Man kann so vorgehen, daß die Tangentenrichtungen auf Grund der rechnerisch bestimmten Ionisierungszahlen ermittelt werden. Die Tangenten sind $\lg J' = \lg J_0 + \alpha' \delta$. Man setzt die Funktion $\lg J = f(\delta)$ der Fig. 1 fort für negative Werte. Damit ist ein Stück der Kurve $\lg J = f(\delta)$ in der Nähe des Nullpunkts nach beiden Richtungen gegeben. Dazu ist noch die Richtung der Tangente, die an dieses Kurvenstück gelegt werden muß, als gegeben zu betrachten. Berührt die Gerade $\lg J' = \lg J_0 + \alpha' \delta$, deren Richtung durch die rechnerisch bestimmte Konstante α' festgelegt ist, das Kurvenstück im Nullpunkt, so stimmen die Ionisierungszahlen, die nach den Formeln errechnet werden, mit denen, die sich aus den Tangenten im Ursprung be-

[1]) A. Nikuradse, Ann. d. Phys. **13**, 851, 1932, Nr. 7.

stimmen lassen, überein. Um diesen Punkt zu ermitteln, an dem die Tangente mit vorgeschriebener Richtung die Kurve berührt, wurde folgendermaßen vorgegangen: Es wurde angenommen, daß das in Betracht kommende Kurvenstück sich unmerklich von dem Bogenstück eines Kegelschnitts unterscheidet. Parallel zur vorgeschriebenen Tangentenrichtung wurden mehrere Sehnen im Bogen gezogen und die Sehnen halbiert. Verbindet man nun jetzt diese Mittelpunkte der Sehnen, so schneidet diese Verbindungslinie der Sehnenmittelpunkte den Bogen in dem gesuchten Tangierungspunkt. Die auf diese Weise bestimmten Berührungspunkte der Tangenten zu den Kurven $\lg J = f(\delta)$ (siehe Fig. 1) bei $\mathfrak{E} = 150$, 180, 260 und 310 kV/cm in Toluol liegen ganz dicht an dem Nullpunkt. Auch in dem Falle, wenn das gegebene Kurvenstück nicht durch einen Bogen eines Kegelschnitts ersetzt werden kann, läßt sich der gesuchte Punkt mit ziemlicher Genauigkeit bestimmen. Da die Verlängerung der Kurve $\lg J = f(\delta)$ in dem negativen Gebiet eine gewisse Ungenauigkeit enthält, ist es zweckmäßig, als Kontrolle dazu noch den Differentialquotienten in mehreren Punkten der Kurve zu bestimmen und die auf diese Weise erhaltene Differentialkurve $(\lg J)' = d(\lg J)/d\delta$ bis $\delta = 0$ zu extrapolieren. Der so ermittelte Differentialquotient bei $\delta = 0$ muß denselben Wert aufweisen wie der, der durch die Tangenten festgelegt ist. Die Resultate zeigen eine befriedigende Übereinstimmung.

Der Vergleich der α'-Werte, die sich aus den Nullpunktstangenten ausrechnen lassen,

$$\alpha' = \left[\frac{\partial(\lg J')}{\partial(\delta)}\right]_{\delta=0},$$

mit denen, die die Theorie ergibt, ist deswegen von Bedeutung, weil der Bestimmung der Ionisierungszahl aus den Anfangstangenten keine bestimmte Vorstellung über die Einzelheiten der Natur des Stromleitungsmechanismus zugrunde liegt. Wird angenommen, daß die primären Elektronen aus der Kathode ausgelöst werden, die in der Flüssigkeit durch Stoßionisation neue Ladungsträger bilden, so ist der nach obiger Formel (aus der Anfangstangente) bestimmte Wert der Ionisierungszahl ganz unabhängig davon, welche Elementarprozesse (Anlagerung, Rückbildung, Ionisation durch positive oder negative Ionen usw.) zum Stromleitungsmechanismus noch hinzukommen, weil bei sehr kleinen Schichtdicken und bei nicht zu hohen Feldstärken neben Elektronenstoßionisation alle anderen Elementarprozesse keine oder nur eine sehr unwesentliche Rolle spielen. Die Übereinstimmung der α'-Werte, die einerseits die Theorie und anderer-

seits die Nullpunktstangenten ergeben, spricht für die Richtigkeit der Theorie.

Trägt man die Ionisierungszahl α', den Anlagerungskoeffizienten ε', die aus den Gleichungen ausgerechnet sind (Tabellen 1, 2, 3), und das Ver-

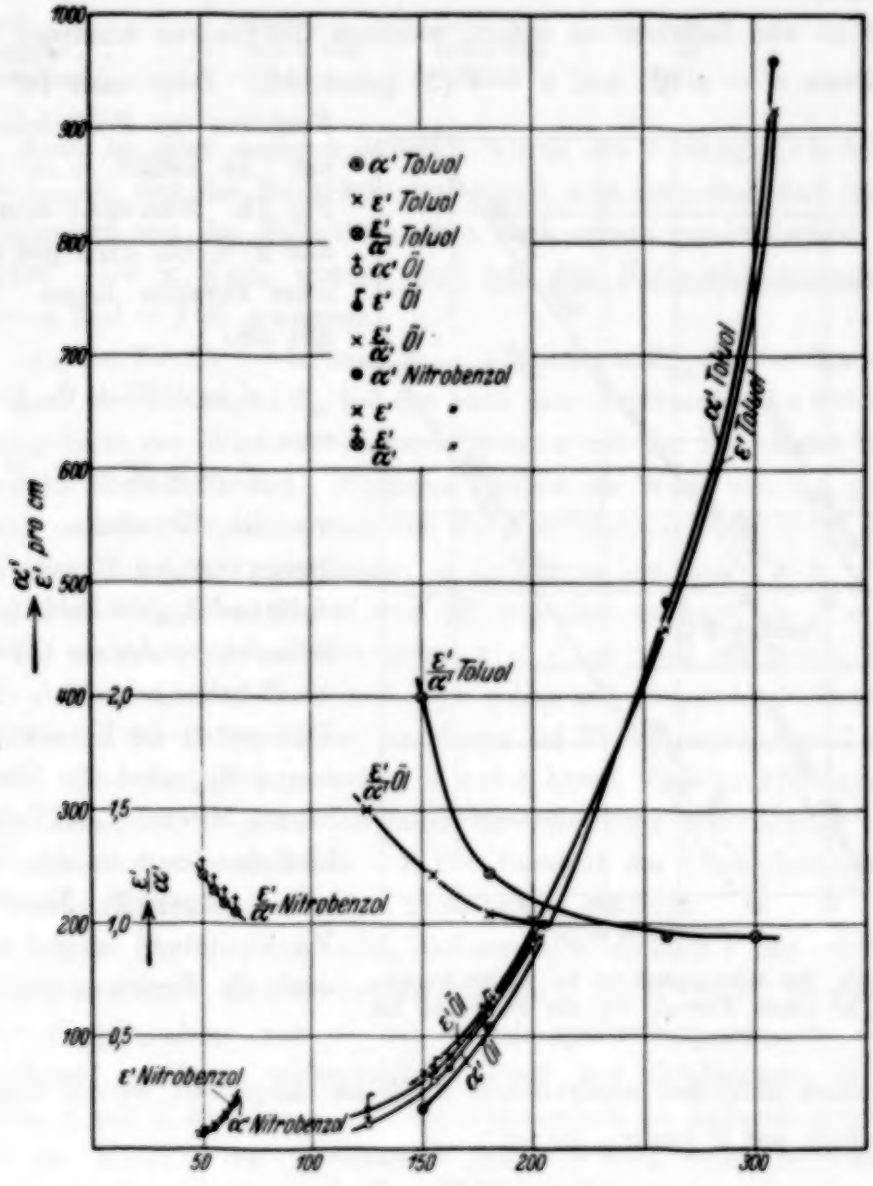


Fig. 5a. Die Abhängigkeit der Konstanten α' und ε' von der Feldstärke in verschiedenen Flüssigkeiten.

hältnis ε'/α' graphisch als Funktion der Feldstärke auf, so erhält man die Fig. 5, in der die Ergebnisse für Toluol, Mineralöl und Nitrobenzol dargestellt sind. Man sieht daraus den Einfluß der Natur der Flüssigkeit. Die Konstanten α' und ε' haben in Nitrobenzol bei 65 kV/cm dieselben

Werte wie in Mineralöl bei 145 kV/cm. In Nitrobenzol scheint die Ionisierung und Anlagerung leichter vor sich zu gehen als in Mineralöl. Hingegen liegen diese Konstanten in Mineralöl und in Toluol nicht weit voneinander, obwohl der Verlauf des Verhältnisses ε'/α' bei diesen Flüssigkeiten verschieden ist.

Es ist von Interesse zu wissen, welchem analytischen Ausdruck die Funktionen $\alpha' = \alpha'(\mathfrak{E})$ und $\varepsilon' = \varepsilon'(\mathfrak{E})$ gehorchen. Trägt man $\sqrt{\alpha'}$ als Funktion der Feldstärke $\mathfrak{E}$ auf, so erhält man die Fig. 5b. Man sieht daraus, daß α'-Werte ganz gut auf einer Geraden liegen. Es gilt also

$$\sqrt{\alpha'} = a'(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_{0\,a})$$

oder

$$\alpha' = a\,(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_{0\,a})^2,$$

wo die Konstante a die Steigerung der Kurve darstellt und $\mathfrak{E}_{0\,a}$ die Feldstärke bedeutet, bei der die Gerade die $\mathfrak{E}$-Achse schneidet. Die Zahlenwerte der Konstanten a und $\mathfrak{E}_{0\,a}$ sind für Nitrobenzol, Mineralöl und Toluol bestimmt und in der Tabelle 4 dargestellt. Dieselbe Fig. 5b (oben) zeigt, daß auch die Funktion

$$\varepsilon' = \varepsilon'(\mathfrak{E})$$

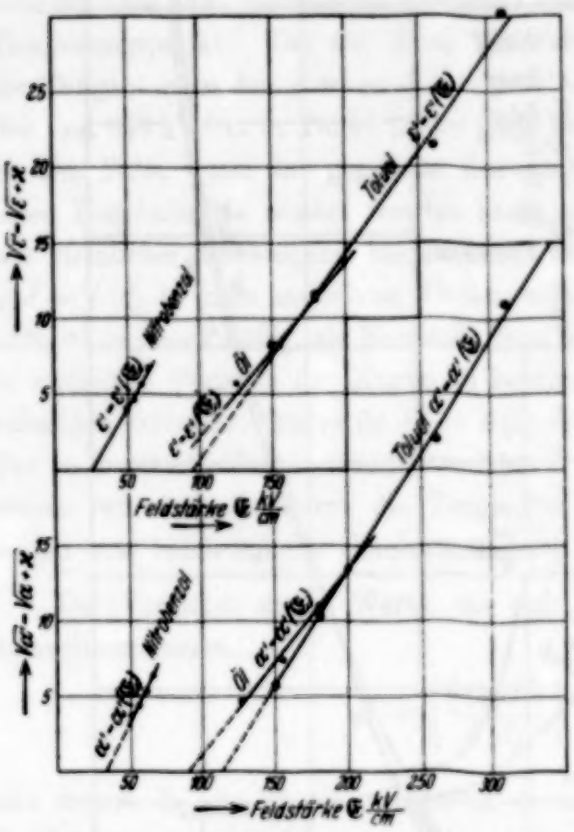


Fig. 5b. Die Abhängigkeit von $\sqrt{\alpha'}$ (untere Kurven) und $\sqrt{\varepsilon'}$ (obere Kurven) von der Feldstärke bei verschiedenen Flüssigkeiten.

durch einen ähnlichen analytischen Ausdruck dargestellt werden kann. $\sqrt{\varepsilon'}$ verläuft mit $\mathfrak{E}$ linear. Es ist

$$\sqrt{\varepsilon'} = b'(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_{0\,\varepsilon})$$

oder

$$\varepsilon' = b\,(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_{0\,\varepsilon})^2.$$

$\mathfrak{E}_{0\,\varepsilon}$ bedeutet hier die Feldstärke, bei der die Gerade die $\mathfrak{E}$-Achse schneidet, und b die Steigung der Kurve. Auch diese Konstanten b und $\mathfrak{E}_{0\,\varepsilon}$ sind für Nitrobenzol, Mineralöl und Toluol bestimmt worden. Ihre Zahlenwerte findet man in der Tabelle 4 eingetragen.

Tabelle 4.
Die Konstanten a, b, $\mathfrak{E}_{0\,a}$ und $\mathfrak{E}_{0\,\varepsilon}$ bei verschiedenen Flüssigkeiten.

Flüssigkeit	a pro kV/cm	b pro kV/cm	$\mathfrak{E}_{0\,a}$ kV/cm	$\mathfrak{E}_{0\,\varepsilon}$ kV/cm
Toluol	0,0231	0,018 225	112	95
Mineralöl	0,014 484	0,013 225	90	81
Nitrobenzol	0,040	0,032 6	31	26

Auch in einer anderen Arbeit[1]) wurde die Abhängigkeit der Ionisierungszahl von der Feldstärke untersucht und gefunden, daß die Ionisierungszahl mit der Feldstärke etwa nach einem quadratischen Gesetz wächst. Die α'-Werte wurden dort aus den Nullpunktstangenten der Kurven $\lg J = f(\delta)$ gewonnen.

Aus der Tabelle 4 sieht man, daß die Werte von $\mathfrak{E}_{0\,a}$ der Größenordnung nach mit der Feldstärke $\mathfrak{E}_0$, bei der nach dem Durchlaufen des Sättigungsstromgebiets der Wiederanstieg des Stromes mit der Feldstärke beginnt, ganz gut übereinstimmen. Hingegen bleiben die Werte von $\mathfrak{E}_{0\,\varepsilon}$ gegen $\mathfrak{E}_0$ etwas zurück. Vergleicht man nun die Koeffizienten a und b bei ein und derselben Flüssigkeit miteinander, so stellt man fest, daß $a > b$. Das bedeutet, daß die Funktion $\alpha' = \alpha'(\mathfrak{E})$ schneller ansteigt als $\varepsilon' = \varepsilon'(\mathfrak{E})$. Ist bei nicht zu großen Feldstärken $\alpha' < \varepsilon'$, so wird bei hohen Feldern $\alpha' > \varepsilon'$, d. h. die Kurven vom 1. Typ gehen mit steigender Feldstärke in die Kurven des 2. Typs über, wie dieses bei Toluol experimentell gezeigt wurde. Das Verhältnis zwischen a und b hängt von der Flüssigkeit ab: Beim Toluol ist es größer als beim Mineralöl oder Nitrobenzol. Dieses Verhältnis ist wahrscheinlich von der Reinheit der Flüssigkeit bzw. der Elektrode (Einfluß der fremden Substanzen) abhängig.

Aus der Fig. 5 ist ersichtlich, daß sowohl α' als auch ε' mit wachsender Feldstärke steigen. Daß die Ionisierungszahl α' mit $\mathfrak{E}$ wächst, ist erklärlich. Aber die Zunahme von ε' mit $\mathfrak{E}$ ist merkwürdig, da sie den Erfahrungen in Gasen widerspricht. Nach den Erfahrungen in Gasen müßte ε' mit $\mathfrak{E}$ abnehmen. Dieser Widerspruch ist dadurch entstanden, daß der Einfluß des Prozesses b (siehe S. 221) nicht berücksichtigt wurde. Betrachten wir diesen Einfluß, so wird die Unstimmigkeit behoben. Der hier gefundene Verlauf der Funktion $\varepsilon'(\mathfrak{E})$ (siehe Fig. 5) führte W. O. Schumann zu der Annahme, daß nach jedem ionisierenden Stoß nicht immer ein Elektron vom neutralen Molekül befreit wird, sondern daß das Molekül in ein positives und ein negatives Ion zerlegt wird. Des-

[1]) A. Nikuradse, Ann. d. Phys. **13**, 851. 1932, Nr. 7.

halb scheint es, als ob die Anlagerung mit wachsender Feldstärke zunähme. In den Gleichungen

$$\alpha' = \alpha + \varkappa, \tag{12}$$

$$\varepsilon' = \varepsilon + \varkappa \tag{13}$$

kann $\varkappa$ mit der Feldstärke so zunehmen, daß ε mit $\mathfrak{E}$ nicht zuzunehmen braucht. Es ist leider nach den vorliegenden Ergebnissen noch nicht möglich, eine Trennung der Koeffizienten α, ε und $\varkappa$ vorzunehmen. Soviel kann man aber sagen, daß, wenn ε mit $\mathfrak{E}$ abnehmen soll, $\varkappa$ mit $\mathfrak{E}$ enorm wachsen muß, damit die Funktion $\varepsilon'(\mathfrak{E})$ und Gleichung (13) erfüllt wird. Das bedingt aber ein genau so starkes Anwachsen von $\varkappa$ mit der Feldstärke in der Funktion $\alpha'(\mathfrak{E})$.

Aus der Stromgleichung (2c) ergibt sich

$$J = J_s \left[\frac{\varepsilon + \varkappa}{\varepsilon - \alpha} - \frac{\alpha + \varkappa}{\varepsilon - \alpha} \cdot e^{-(\varepsilon - \alpha)\cdot \delta} \right]. \tag{14a}$$

Andererseits ist der Strom als Funktion der Feldstärke durch die Gleichung (1b) gegeben. Aus (14) und (1b) erhalten wir

$$e^{c\,\delta(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0)} = \left[\frac{\varepsilon + \varkappa}{\varepsilon - \alpha} - \frac{\alpha + \varkappa}{\varepsilon - \alpha} \cdot e^{-(\varepsilon - \alpha)\cdot \delta} \right]$$

und daraus

$$c = \frac{\lg \left[\frac{\varepsilon + \varkappa}{\varepsilon - \alpha} - \frac{\alpha + \varkappa}{\varepsilon - \alpha} \cdot e^{-(\varepsilon - \alpha)\cdot \delta} \right]}{\delta\,(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0)}. \tag{15}$$

Die Gleichung (15) gibt die Abhängigkeit des Exponentialkoeffizienten c der Stromfeldstärkegleichung von der Elektrodenentfernung, von der Feldstärke und von allen den Größen, die für die Elementarprozesse der Ionenvorgänge bei hohen Feldstärken von Bedeutung sind, an. Es wurde experimentell beobachtet, daß die Größe c unabhängig von der Feldstärke in dem untersuchten Gebiet ist. D. h. aber, daß, wenn die an sich ziemlich komplizierten Funktionen, die $\varepsilon = \varepsilon(\mathfrak{E})$; $\alpha = \alpha(\mathfrak{E})$ und $\varkappa = \varkappa(\mathfrak{E})$ darstellen, in die Gleichung (15) eingeführt werden, so muß die Feldstärke in der Gleichung herausfallen. Da der Verlauf der Größen $(\alpha + \varkappa)$ und $(\varepsilon + \varkappa)$ mit der Feldstärke durch die Fig. 5 bekannt ist, sind wir in der Lage, den Exponentialkoeffizienten der Stromspannungsgleichung bei gegebener Elektrodenentfernung auszurechnen. Wird diese Rechnung bei verschiedenen konstanten Feldstärken und bei $\delta = \text{const}$ durchgeführt, so muß c bei allen Feldstärken denselben Wert ergeben. Die Rechnung ist für Mineralöl bei drei verschiedenen Elektrodenentfernungen 0,25, 1,0 und 2,0 mm durchgeführt worden, und zwar bei jeder Elektrodenentfernung

wurde die Rechnung bei 125, 155, 180 und 200 kV/cm ausgeführt. Die Grenzfeldstärke beträgt 90 kV/cm. Die Resultate sind in der Fig. 6 dargestellt. Es ist praktisch keine Feldabhängigkeit vorhanden. Aus der Fig. 6 sieht man auch, in welcher Beziehung c mit δ steht. Man bekommt denselben Verlauf, der aus einer anderen Arbeit[1]) bekannt ist. Bestimmt man in derselben Mineralölprobe durch Messung der Stromspannungscharakteristik die Konstante c, so erhält man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der nach Gleichung (15) berechneten Abhängigkeit der Größe c von der Elektrodenentfernung und der auf direktem Wege experimentell gewonnenen [s. auch W. O. Schumann[2])].

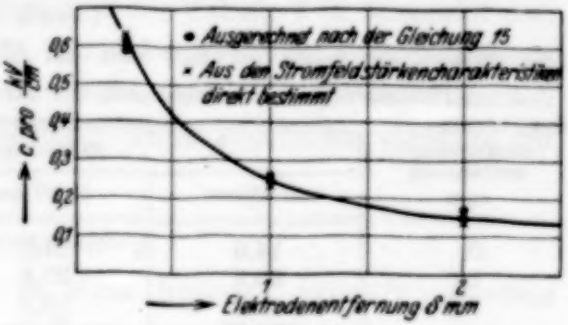


Fig. 6.
Die Abhängigkeit der Exponentialkonstante c der Stromspannungsgleichung von der Elektrodenentfernung im Mineralöl.

Um die Abhängigkeit des Stromes als Funktion der Konstanten α, ε und $\varkappa$ zu erhalten, führen wir die Gleichung (15) in die Gleichung (1b) ein. (α ist die Ionisierungszahl, die die Zahl der Elektronen angibt, die von einem Elektron auf einer Wegstrecke von 1 cm erzeugt werden; $\varkappa$ gibt an, wieviel Moleküle auf 1 cm Weglänge von einem stoßenden Elektron in positive und negative Ionen zerlegt werden; ε gibt an, wieviel Elektronen am neutralen Gebilde auf 1 cm anlagern und in den Ionenzustand übergehen.) Dann bekommen wir

$$J = J_s \cdot e^{\lg\left[\frac{\varepsilon+\varkappa}{\varepsilon-\alpha} - \frac{\alpha+\varkappa}{\varepsilon-\alpha}\cdot e^{-(\varepsilon-\alpha)\cdot\delta}\right]}$$

[siehe Gleichung (2c)].

Die obigen Betrachtungen sind für den Fall angestellt worden, daß der Anlagerungskoeffizient größer als der Koeffizient der Elektronenerzeugung ist. Das ist der Fall, wenn die Kurve, die die Abhängigkeit des Stromes von der Schichtdicke darstellt, langsamer als linear ansteigt (1. Typ). Die Experimente haben aber gezeigt, daß auch Fälle vorkommen, in denen der Strom mit der Schichtdicke schneller als linear ansteigt und doch eine Abweichung vom Exponentialgesetz [Gleichung (2a)] zeigt. In diesen Fällen ist $\varepsilon < \alpha$ und wir erhalten

$$J = J_s\left[\frac{-\varepsilon'}{\alpha'-\varepsilon'} + \frac{\alpha'}{\alpha'-\varepsilon'}\cdot e^{(\alpha'-\varepsilon')\cdot\delta}\right], \qquad (2\,d)$$

[1]) A. Nikuradse, Ann. d. Phys. **13**, 851, 1932, Nr. 7.
[2]) W. O. Schumann, ZS. f. Phys. **76**, 707, 1932.

in der $A = J_s \frac{\varepsilon'}{\alpha' - \varepsilon'}$ und $B = J_s \frac{\alpha'}{\alpha' - \varepsilon'}$

ist. Statt der Gleichung (14a) erhalten wir

$$J = J_s \left[-\frac{\varepsilon + \varkappa}{\alpha - \varepsilon} + \frac{\alpha + \varkappa}{\alpha - \varepsilon} \cdot e^{(\alpha - \varepsilon)\cdot \delta} \right]. \tag{14b}$$

Die Rechnung zeigt[1]), daß eine prozentuale Änderung des Anlagerungskoeffizienten ε den Strom sehr wesentlich beeinflußt. Wird ε

Tabelle 5.

Die Abhängigkeit des Stromes von der Elektrodenentfernung bei verschiedenen Feldstärken in Nitrobenzol, ausgerechnet nach Gleichung (2c).

Elektrodenentfernung mm	Stromstärke in 10^{-6} Amp. bei			
	50 kV/cm	55 kV/cm	60 kV/cm	65 kV/cm
0	14,0	14,0	14,0	14,0
1,0	30,8	37,8	49,0	66,5
2,0	43,3	55,4	75,0	106,5
4,0	59,75	78,7	111,5	160,2
6,0	68,7	91,8	132,0	191,3
8,0	73,75	99,3	143,9	209,4
10,0	76,52			

Tabelle 6.

Die Abhängigkeit des Stromes von der Elektrodenentfernung bei verschiedenen Feldstärken in Toluol, ausgerechnet nach Gleichung (2c).

Elektrodenentfernung mm	Stromstärke in 10^{-11} Amp. bei			
	150 kV/cm	180 kV/cm	260 kV/cm	310 kV/cm
0	11,0	11,0	11,0	11,0
0,10	14,15	21,8	71,5	145,0
0,30	18,0	37,0	241,5	671,0
0,50	19,96	46,3	527,5	1941,0

Tabelle 7.

Die Abhängigkeit des Stromes von der Elektrodenentfernung bei verschiedenen Feldstärken in Mineralöl, ausgerechnet nach Gleichung (2c).

Elektrodenentfernung mm	Stromstärke in 10^{-10} Amp. bei			
	125 kV/cm	155 kV/cm	180 kV/cm	200 kV/cm
0	8,5	8,5	8,5	8,5
0,025	12,65	—	32,5	42,5
0,10	20,01	45,3	89,0	128,0
0,20	23,89	63,45	137,0	208,0

$\mathfrak{E}_0 = 90$ kV/cm.

[1]) W. O. Schumann, ZS. f. Phys. **76**, 707, 1932.

um einen sehr kleinen Betrag vergrößert, so kann die Kurve des 1. Typs in die Kurve des 2. Typs übergeführt werden. Eine kleine Menge Verunreinigungen könnte ε beeinflussen. Ist $\varepsilon = \alpha$, so stellt der Strom als Funktion der Schichtdicke eine Gerade dar.

Rechnet man den Strom als Funktion der Elektrodenentfernung nach der Gleichung (2c) bzw. (2d) bzw. (14a) bzw. (14b), indem man die rechnerisch ermittelten Werte der Konstanten der Tabellen 1, 2, 3 zugrunde legt, so erhält man die Tabellen 5, 6 und 7. Die Tabelle 5 stellt die Ergebnisse in Nitrobenzol, die Tabelle 6 in Toluol und die Tabelle 7 in Mineralöl dar. Trägt man diese Stromwerte in die Fig. 2, 3 und 4 ein (Punkte mit Fähnchen), so stellt man fest, daß die gerechneten Stromwerte mit den experimentell bestimmten Kurven gut übereinstimmen. Diese Ergebnisse sprechen für die Richtigkeit der Theorie.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß die in einer früheren Arbeit[1]) gemachte Annahme richtig ist, daß die Abweichung vom Exponentialgesetz beim Verlauf des Stromes mit der Schichtdicke bei konstanter Feldstärke durch den Anlagerungsprozeß der Elektronen an neutrale Moleküle bedingt wird. Dieses wird auch durch die Arbeit von W. O. Schumann[2]) gezeigt.

2. Die Ionisierungszahl α' und der Anlagerungskoeffizient ε' werden für Nitrobenzol, Mineralöl und Toluol zahlenmäßig bestimmt. $\alpha' = \alpha + \varkappa$, wo α die Anzahl der Elektronen und $\varkappa$ die Anzahl der negativen Ionen bedeutet, die von einem Elektron auf 1 cm Weglänge erzeugt werden. $\varepsilon' = \varepsilon + \varkappa$, wo ε die Elektronenzahl angibt, die bei gegebener Feldstärke auf 1 cm Weglänge durch Anlagerung in den Ionenzustand übergehen.

3. Die Abhängigkeit der Konstanten α' und ε' von der Feldstärke wird ermittelt.

$$\alpha' = a\,(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_{0\,a})^2$$

und

$$\varepsilon' = b\,(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_{0\,\varepsilon})^2.$$

Bei allen drei untersuchten Flüssigkeiten wurde gefunden, daß $a > b$ und $\mathfrak{E}_{0\,a} > \mathfrak{E}_{0\,\varepsilon}$ ist. Das bedingt, daß bei nicht zu hohen Feldstärken $\varepsilon' > \alpha'$ ist. Mit steigendem $\mathfrak{E}$ wird der Unterschied geringer und bei hohem $\mathfrak{E}$ wird $\varepsilon' < \alpha'$. Die Messungen in Toluol bestätigen dieses Resultat.

4. Es sind zwei Typen von Kurven gefunden worden, die die Abweichung vom Exponentialgesetz darstellen. Trägt man einfach den Strom J als

[1]) A. Nikuradse, Ann. d. Phys. **13**, 385, 1932, Nr. 7.
[2]) W. O. Schumann, ZS. f. Phys. **76**, 707, 1932.

Funktion der Schichtdicke δ auf ($\mathfrak{E}$ = const), so wächst J mit δ bei dem 1. Typ der Kurven langsamer und bei dem 2. Typ schneller als linear. Dem 1. Typ entspricht $\varepsilon' > \alpha'$ und dem zweiten $\varepsilon' < \alpha'$.

5. Es wird gezeigt, daß die Exponentialkonstante c der Stromspannungsgleichung, die sich als Funktion aller Elementarprozesse, die für die Stromleitung bei hohen Feldstärken von Bedeutung sind, ergibt, von den untersuchten Feldstärken praktisch unabhängig ist. Der nach der Theorie errechnete Verlauf der Konstante c mit der Schichtdicke stimmt mit dem auf direktem Wege bestimmten gut überein.

6. Die früher gefundene Unabhängigkeit der Konstanten c von der Temperatur, Druck, Elektrodenflächengröße usw. ist nach den neuen Erkenntnissen so zu deuten, daß die Elementarprozesse, die durch die Konstanten α, ε und $\varkappa$ charakterisiert sind, unabhängig von den obenerwähnten Parametern (Druck, Temperatur usw.) sind.

7. Es wird gezeigt, daß die α'-Werte, die aus den Tangenten zu $\lg J = f(\delta)$ im Ursprung bestimmt, und die, die theoretisch berechnet sind, zahlenmäßig gut übereinstimmen.

Herrn Prof. Dr. W. O. Schumann, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich für sein Interesse und Unterstützung meinen besten Dank auch an dieser Stelle aussprechen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für die Unterstützung dieser Arbeit mit Geldmitteln und Apparaten zu großem Dank verpflichtet.

München, April 1932.

Zum Mechanismus des lichtelektrischen Primärstromes in isolierenden Kristallen.

Von **Karl Hecht** in Göttingen.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1932.)

Seit der Auffindung des lichtelektrischen Primärstromes in isolierenden Kristallen sind rund 10 Jahre verstrichen. Seither sind in der Kenntnis des Kristallmaterials und in der Versuchstechnik erhebliche Fortschritte erzielt worden. Daher sollen jetzt die alten Beobachtungen von Gudden und Pohl mit neuzeitlichen Mitteln wiederholt und erweitert werden. So behandelt die vorliegende Arbeit zum ersten Male quantitativ die Elektronenverluste auf dem Wege zur Anode. Die Ergebnisse sind auf S. 236 und 237 zusammengestellt. Die Arbeit enthält außerdem in § 8 Angaben über die Quantenausbeute der lichtelektrischen Elektronenabspaltung in reinen AgCl-Kristallen und solchen mit 0,05 Mol-% CuCl-Zusatz.

§ 1. Zusammenfassende Übersicht. Nach den Untersuchungen von Gudden und Pohl können lichtelektrisch ausgelöste Elektronen selbst in hochisolierenden Kristallen Wege in der Größenordnung eines Millimeters zurücklegen[1]). Als Weg ist dabei die zur Anode hin gerichtete Komponente w der Elektronenbahn (Fig. 1) zu verstehen.

Die Messung des Weges w beruht auf der Grundgleichung der lichtelektrischen Leitung

$$q = e \cdot w/d. \qquad (1)$$

Hier ist q die Aufladung des Elektrometers beim Vorrücken eines einzelnen Elektrons e um den Weg w.

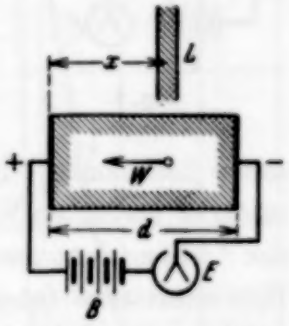


Fig. 1. *L* Monochromatische Lichtsonde. *B* Anodenbatterien bis 2000 Volt. *E* Einfadenelektrometer.

In Fig. 1 wird dieser Weg durch irgendein im Kristall gelegenes Hindernis begrenzt. Gudden und Pohl nennen w in diesem Fall den „*mittleren Verschiebungsweg*“[2]), oder kürzer den „mittleren Schubweg“. In Fig. 2 hingegen ist ein leider nicht bei allen Kristallen realisierbarer *Grenzfall* skizziert: die Kristalldicke d ist kleiner als der mittlere Schubweg. Der Weg w' der Elektronen wird durch die Kristalldicke d bestimmt und ist bei gleichmäßiger Belichtung des ganzen Kristallvolumens gemittelt gleich $d/2$ zu setzen. Diesen Grenzfall der Fig. 2 haben Gudden und

[1]) Zusammenfassung im Handb. d. Naturwissensch. 1931 unter Lichtelektrische Erscheinungen.

[2]) B. Gudden und R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **16**, 170, 1923, insbesondere S. 172 und 173.

Pohl für Diamant und klare Zinkblende untersucht. Sie verteilten die Lichtabsorption gleichmäßig über die ganze Kristalldicke, maßen die Zahl n der im Kristall absorbierten Lichtquanten und fanden als Aufladung des Elektrometers $Q = {}^1/_2\, n \cdot e$. Das bedeutet im Mittel $w' = d/2$. Es konnten nicht nur die dicht vor der Anode ($w' = 0$, Fig. 2), sondern auch die nahe der Kathode ($w' = d$) abgespaltenen Elektronen bis zur Anode gelangen. Die letzteren konnten also die ganze Kristalldicke von rund 1 mm durchlaufen.

Die Fig. 2 betrifft, wie erwähnt, einen *Grenzfall*. Der allgemeine Fall hingegen wird durch Fig. 1 skizziert. In diesem allgemeinen Fall ermittelt man den mittleren Schubweg w am übersichtlichsten mit einer *Lichtsonde*, d. h. mit einer Teilbelichtung eines schmalen Kristallstreifens parallel zu den Elektroden. Eine Lichtsonde L (Fig. 1) liefert Elektronen mit genau festgelegtem *Ursprungsort* und erlaubt den Abstand x dieses Ursprungsortes von der Anode nach Belieben zu verändern.

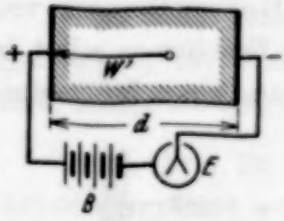


Fig. 2.

Mit Hilfe einer solchen Lichtsonde hat jüngst W. Flechsig[1]) den mittleren Schubweg w der Elektronen in NaCl-Kristallen ausgemessen. Flechsig fand mittlere Schubwege von etwa ${}^1/_{20}$ mm Länge. Das war weniger als die 0,15 mm betragende Breite seiner Lichtsonde. Infolge dieses ungünstigen, lediglich durch das Kristallmaterial bedingten Verhältnisses konnte Flechsig noch nicht alle Vorteile der Lichtsondenmessung ausnutzen. Ich habe jetzt an einem günstigeren Kristallmaterial (abgekühltem AgCl) weitere Lichtsondenmessungen ausgeführt. Sie lieferten Ergebnisse von erfreulicher Einfachheit:

1. In hinreichend abgekühltem AgCl wandern anfänglich nur die vom Licht abgespaltenen Elektronen, die positiven Restladungen bleiben stehen. Man hat ein weiteres gutes Beispiel für diesen von Gudden und Pohl isolierten *Grenzfall* des lichtelektrischen Primärstromes. Es fehlt jeglicher Elektronenersatz, der „Ersatzstrom“ [2]).

2. Die Elektronen laufen in isolierenden Kristallgittern ähnlich wie in einem nicht ganz sauberen Edelgas: sie bleiben nach einem mittleren Schubweg w in der Größenordnung einiger Millimeter hängen. Oder anders gefaßt: ihre Zahl vermindert sich auf dem Wege zur Anode nach einem Exponentialgesetz.

---

[1]) W. Flechsig, Phys. ZS. **32**, 843, 1931.

[2]) Gudden und Pohl benutzen neuerdings dies kurze Wort statt des schwerfälligen „positiver Anteil des lichtelektrischen Primärstromes“.

3. Der mittlere Schubweg w wächst proportional der im Kristall herrschenden Feldstärke und ist von der die Elektronen auslösenden Wellenlänge unabhängig.

4. Die Zunahme der Schubwege mit der Feldstärke führt auf die oft beobachtete „Sättigung" der Stromspannungskurve. Dabei bestätigt sich, ebenso wie bei Flechsig, die alte Angabe von Gudden und Pohl[1]), daß sättigungsartig gekrümmte Kurven auch dann auftreten können, wenn der mittlere Schubweg der Elektronen nur Bruchteile der Kristalldicke beträgt.

§ 2. Versuchsanordnung. Die Kristalle waren aus dem Schmelzfluß hergestellt und aus Stücken von etwa Walnußgröße herausgeschnitten. Als Ausgangsmaterial wurde für einige Kristalle reines AgCl (D. Ap. V.), für andere solches mit 0,05 Mol-% CuCl-Zusatz benutzt. Die Fig. 3 zeigt die Absorptionsspektra beider Kristallsorten für die Beobachtungstemperatur von — 186°.

Die kistenförmigen Kristalle wurden auf allen Seiten poliert. Die Elektrodenflächen wurden durch Aufdampfen im Hochvakuum vergoldet. Vor dem Einsetzen wurden die Kristalle auf 400° erhitzt, um eventuell vorhandene Lichtwirkungen rückgängig zu machen. Der Elektrodenabstand betrug bei den verschiedenen Kristallen 3 bis 4 mm. Kristall und Elektroden befanden sich im Hochvakuum am Boden eines mit flüssiger Luft gekühlten Kühlgefäßes, ähnlich dem von H. Fesefeldt[2]) beschriebenen. Die Dunkelisolation der abgekühlten Kristalle war hoch. Bei Feldstärken von 6000 Volt/cm war der spezifische Widerstand größer als 10^{17} Ohm · cm.

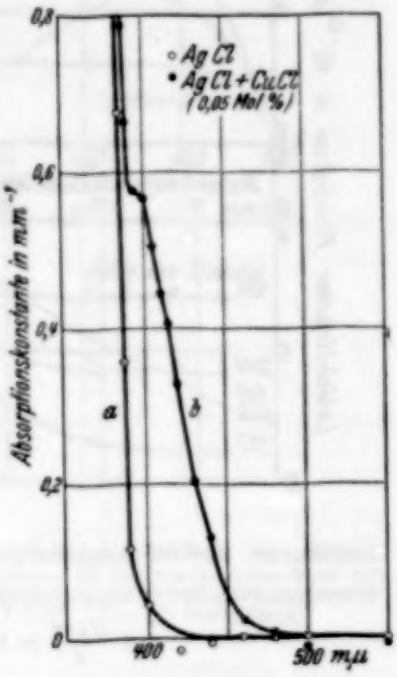


Fig. 3.
Absorptionsspektra bei — 186°.
a) AgCl.
b) AgCl + 0,05 Mol-% CuCl.

Der optische Teil der Versuchsanordnung bestand aus einem Doppelmonochromator mit verschiebbarem Mittelspalt. Der Austrittsspalt des Doppelmonochromators war 0,2 bis 0,25 mm breit. Er wurde mit einem Zeiss-Tessar von 21 cm Brennweite in natürlicher Größe auf den Kristall abgebildet. Das Licht fiel senkrecht zu den elektrischen Feldlinien ein.

---

[1]) B. Gudden u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **16**, 170, 1923, insbesondere S. 180.

[2]) H. Fesefeldt, ebenda **64**, 623, 1930.

Das Kühlgefäß mit dem Kristall konnte mit einem Mikrometerschlitten senkrecht zum Strahlengang bewegt werden.

Die elektrischen Messungen wurden in bekannter Weise[1]) mit Chronographenregistrierung ausgeführt. Nach jeder Einzelbeobachtung wurde der Kristall feldfrei mit rotem Licht ($\lambda > 630$ mμ) bestrahlt. In allen Fällen konnte man durch graphische Differentiation gute Einsatzwerte des lichtelektrischen Primärstromes erhalten.

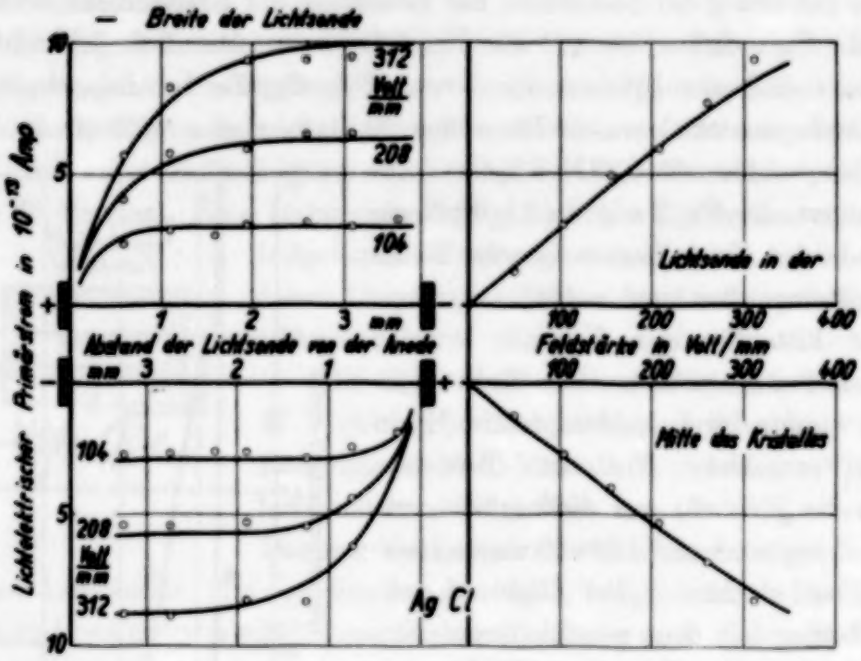


Fig. 4.

Lichtsonden- und Stromspannungsmessung an AgCl für $\lambda = 500$ mμ. Die ausgezeichnete Stromspannungskurve ist nach Gleichung (4) im voraus berechnet mit $C = 2{,}5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mm}}{\text{Volt/mm}}$ und $\frac{N_0 \cdot e}{d} = 1{,}22 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Amp. sec}}{\text{mm}}$; ○ beobachtet.

§ 3. Meßergebnisse. Die Fig. 4 zeigt Beobachtungen an einem AgCl-Kristall ohne absichtlichen Zusatz für die Wellenlänge $\lambda = 500$ mμ. Man betrachte zunächst die links oben gelegene Teilfigur[2]).

[1]) Siehe B. Gudden u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **31**, 651, 1925.

[2]) Gudden und Pohl hatten schon 1921 (ZS. f. Phys. **7**, 65, 1921) eine Lichtsondenmessung an einer ZnS-Platte mit einem Elektrodenabstand von $d = 6$ mm ausgeführt. Der Befund in ihrer Fig. 4 glich der hier in Fig. 4 für die niedrigste Feldstärke gemessenen Kurve. Im Besitz unserer heutigen Kenntnisse müßte man auf S. 69, erste Zeile und auf S. 70, Zeile 12 von unten statt des Wortes „verlustlos" setzen: „wenn auch keineswegs verlustfrei". Gudden und Pohl hatten damals die Grundgleichung (1) der lichtelektrischen Leitung noch nicht aufgestellt.

Bei allen drei Feldstärken steigt die Stromstärke nur anfänglich proportional der Entfernung der Lichtsonde von der Anode. Mit wachsendem Abstand der Lichtsonde krümmen sich die Kurven und zeigen im Fall niedriger Feldstärken *Sättigungscharakter*.

Dieser Verlauf der Kurven wird keineswegs durch Kristallinhomogenitäten bedingt. Zur Stützung dieser Behauptung dient die links unten gelegene Teilfigur der Fig. 4. Bei ihr ist das Vorzeichen der Elektroden ver-

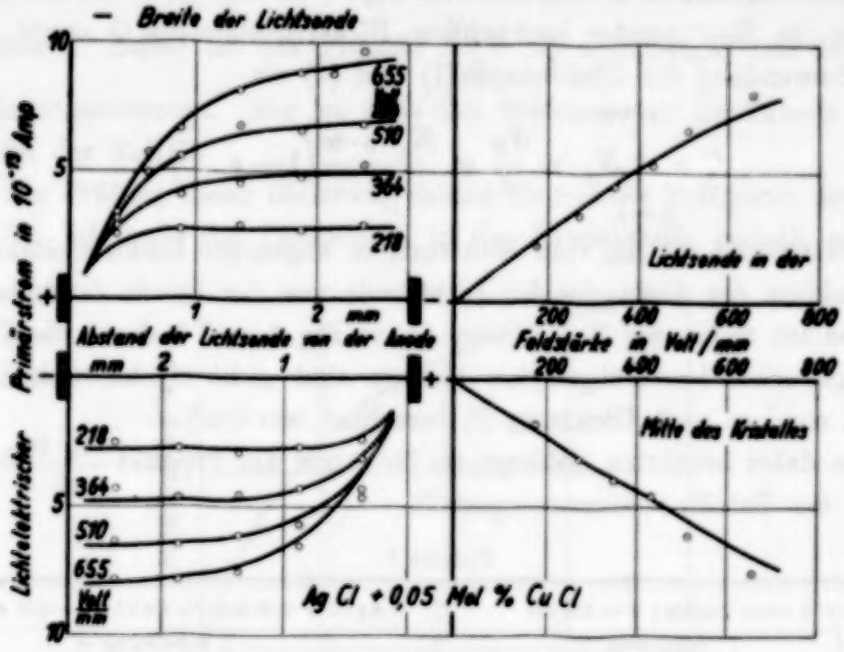


Fig. 5.

Lichtsonden- und Stromspannungsmessung an AgCl + 0,05 Mol-% CuCl für $\lambda = 550$ mμ. Die ausgezeichnete Stromspannungskurve ist nach Gleichung (4) im voraus berechnet mit $C = 1{,}13 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mm}}{\text{Volt/mm}}$ und $\frac{N_0 \cdot e}{d} = 1{,}20 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Amp. sec}}{\text{mm}}$; ○ beobachtet.

tauscht. Die Anode liegt jetzt rechts. Die den Elektrometerfaden aufladenden Ströme sind demgemäß nach unten aufgetragen. Der Verlauf ist in allen wesentlichen Zügen unverändert geblieben.

Fig. 5 bringt entsprechende Beobachtungen für einen AgCl-Kristall mit 0,05 Mol-% CuCl bei der Wellenlänge $\lambda = 550$ mμ.

Soweit der experimentelle Befund.

§ 4. Berechnung der mittleren Schubwege w bzw. der Absorptionskonstanten $1/w$ *der Elektronen.* Alle in Fig. 4 und 5 dargestellten Kurven lassen sich durch eine einzige Annahme wiedergeben. Diese lautet: Die Bewegung der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen erfolgt im Kristall nicht verlustlos. Ihre Zahl vermindert sich auf dem Wege y zur Anode nach einem

Exponentialgesetz. Es gilt die von Lenard für Elektronenbewegung aufgestellte Gleichung

$$N_y = N_0 \cdot e^{-\frac{y}{w}}. \tag{2}$$

Von N_0 an der Stelle der Lichtsonde ausgelösten Elektronen erreichen nur N_x die im Abstande $y = x$ (siehe Fig. 1) gelegene Anode. Damit bekommt w eine präzise physikalische Bedeutung: *Der Schubweg w ist die auf die Anode zu gerichtete Wegkomponente der Elektronen, innerhalb derer die Zahl der Elektronen auf den e-ten Teil herabsinkt.*

Die im Elektrometer beobachtete Elektrizitätsmenge Q ergibt sich unter Anwendung der Gleichungen (1) und (2) als

$$Q = \int_{y=0}^{y=x} N_y \cdot \mathfrak{e} \cdot \frac{dy}{d} = \frac{N_0 \cdot \mathfrak{e} \cdot w}{d}\left(1 - e^{-\frac{x}{w}}\right). \tag{3}$$

Diese Gleichung soll die vom Elektrometer angezeigte Elektrizitätsmenge als Funktion des Abstandes der Lichtsonde von der Anode darstellen.

Das tut sie in der Tat. Denn die in Fig. 4 und 5 durch die Beobachtungspunkte hindurchgelegten Kurven sind nicht zeichnerisch interpoliert, sondern nach Gleichung (3) berechnet worden[1]).

Die dabei benutzten Zahlenwerte für w und das Produkt $\frac{N_0 \cdot \mathfrak{e}}{d}$ finden sich in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

AgCl ohne Zusatz; $\lambda = 500$ mμ				AgCl + 0,05 Mol-% CuCl; $\lambda = 550$ mμ			
Feldstärke $\mathfrak{E}$ in Volt/mm	Mittlerer Schubweg w in mm	Schubweg im Einheitsfeld $C = \frac{w}{\mathfrak{E}}$ in $\frac{\text{mm}}{\text{Volt/mm}}$	$\frac{N_0 \cdot \mathfrak{e}}{d}$ in $\frac{\text{Amp. sec}}{\text{mm}}$	Feldstärke $\mathfrak{E}$ in Volt/mm	Mittlerer Schubweg w in mm	Schubweg im Einheitsfeld $C = \frac{w}{\mathfrak{E}}$ in $\frac{\text{mm}}{\text{Volt/mm}}$	$\frac{N_0 \cdot \mathfrak{e}}{d}$ in $\frac{\text{Amp. sec}}{\text{mm}}$
104	0,273	$2{,}62 \cdot 10^{-3}$	$1{,}09 \cdot 10^{-12}$	218	0,253	$1{,}16 \cdot 10^{-3}$	$1{,}10 \cdot 10^{-12}$
208	0,52	2,5	1,22	364	0,445	1,22	1,10
312	0,74	2,37	1,36	510	0,55	1,08	1,26
				655	0,71	1,08	1,34
	Mittel	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}22 \cdot 10^{-12}$		Mittel	$1{,}13 \cdot 10^{-3}$	$1{,}20 \cdot 10^{-12}$

Das Reziproke des mittleren Schubweges hat die Bedeutung einer *Absorptionskonstanten*. Ihre Zahlenwerte liegen im Beispiel der Fig. 4 und 5 zwischen 1 und 5 mm^{-1}.

§ 5. Berechnung der Stromspannungskurve aus den Werten der mittleren Schubwege.

---

[1]) Herrn Dr. Prager möchte ich für einen freundlichen Hinweis auf ein bequemes graphisches Verfahren zur Bestimmung der Konstanten auch an dieser Stelle bestens danken.

Wir finden in Tabelle 1 den mittleren Schubweg im Beobachtungsbereich der Feldstärke proportional. Es gilt innerhalb der Meßgenauigkeit $w = C \cdot \mathfrak{E}$. Durch Einsetzen dieser Beziehung in Gleichung (3) gelangt man zu

$$Q = \frac{N_0 \cdot e \cdot C \cdot \mathfrak{E}}{d}\left(1 - e^{-\frac{x}{C \cdot \mathfrak{E}}}\right). \tag{4}$$

Diese Gleichung soll die Abhängigkeit des lichtelektrischen Stromes von der Feldstärke für eine beliebige, aber festgehaltene Lichtsondenstellung darstellen. Dabei ist das Produkt $\frac{N_0 \cdot e}{d}$ als unabhängig von der Feldstärke angenommen. Das ist nach den Zahlenwerten der Tabelle 1 weitgehend der Fall[1]).

Zur Prüfung dieser Gleichung dienen die rechten Teilfiguren der Fig. 4 und 5. Ich habe die Lichtsonde in die Kristallmitte gestellt und mit

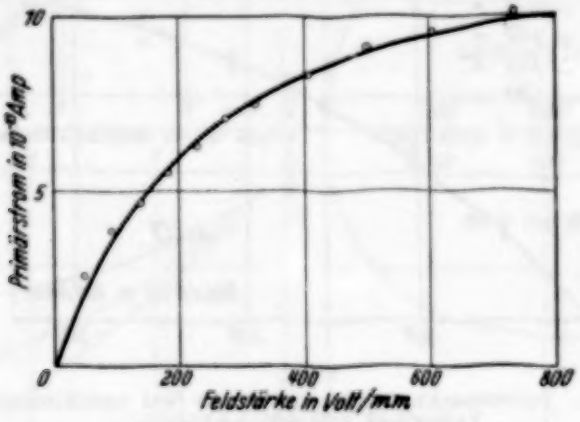


Fig. 6.

AgCl ohne Zusatz $\lambda = 600$ mμ. Die ausgezeichnete Kurve ist nach Gleichung (5) berechnet mit $N_0 e = 2{,}5 \cdot 10^{-12}$ Amp. sec, $C = 8{,}83 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mm}}{\text{Volt/mm}}$ und $d = 4{,}0$ mm. Vollbelichteter Kristall.

Gleichung (4) und den Zahlenwerten der Tabelle 1 die ausgezogenen Kurven berechnet. Alsdann habe ich die Messungen ausgeführt und die mit ○○○ eingezeichneten Punkte erhalten. Die Übereinstimmung ist gut.

Durch eine Integration über alle möglichen Stellungen der Lichtsonde kann man ferner die Abhängigkeit des Stromes von der Feldstärke für einen voll (d. h. in seiner ganzen Breite) belichteten Kristall erhalten. Man findet:

$$Q = N_0 \cdot e\left(\frac{C \cdot \mathfrak{E}}{d} - \frac{C^2 \cdot \mathfrak{E}^2}{d^2}\left(1 - e^{-\frac{d}{C \cdot \mathfrak{E}}}\right)\right). \tag{5}$$

[1]) Das bedeutet: Das Verhältnis der Wegkomponenten der Elektronen senkrecht und parallel zu den Feldlinien ändert sich nur wenig mit der Feldstärke.

Auch diese Gleichung hält der experimentellen Nachprüfung weitgehend stand. In Fig. 6 gebe ich ein Beispiel aus vielen Messungen gleicher Art für einen vollbelichteten Kristall aus reinem AgCl.

Nach der hier gegebenen Darstellung muß man mit der Anwendung des Wortes „Sättigung" vorsichtig sein. Ein Konstantwerden des Stromes bei hinreichend gesteigerter Spannung kann nur in dem in Fig. 2 erläuterten Grenzfall auftreten. Zum verlustlosen Herausziehen aller Elektronen bis zur Anode muß die Kristalldicke kleiner als der mittlere Schubweg der Elektronen sein. Nur in diesem Grenzfall kann man mit Recht von Sättigung der Stromspannungskurven im Sinne eines verlustlosen Erfassens aller Elektronen sprechen. In allen anderen, durch die Fig. 1 dargestellten Fällen hingegen darf man auch aus starken Krümmungen der Strom-

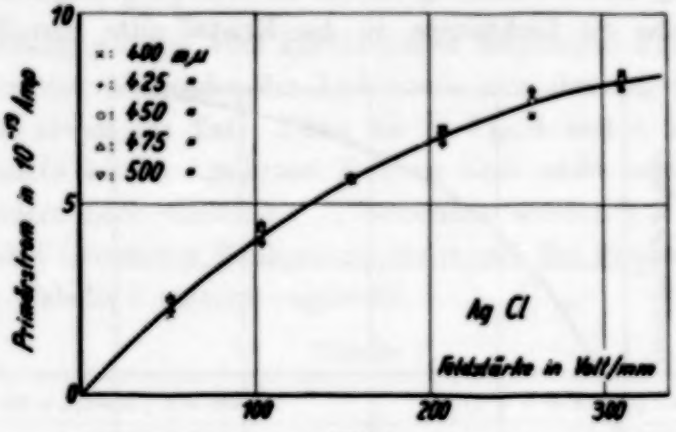


Fig. 7.
AgCl ohne Zusatz. Stromspannungsabhängigkeit für fünf verschiedene Wellenlängen. Lichtsonde in der Kristallmitte.

spannungskurven keineswegs folgern, daß sämtliche vom Licht ausgelösten Elektronen verlustlos die Anode erreichen. Dieser Punkt ist oft nicht genügend beachtet worden und erst W. Flechsig[1]) hat auf ihn mit gebührendem Nachdruck hingewiesen. Allerdings hat Flechsig dabei die Stromspannungskurve in etwas anderer Weise als hier zu deuten versucht. Flechsig nimmt einstweilen einen für alle Elektronen einheitlichen Schubweg an. Beide Annahmen ergeben nahezu das gleiche.

§ 6. Die mittleren Schubwege beim Einstrahlen verschiedener Lichtwellenlängen. Der mittlere Schubweg der Elektronen war in Tabelle 1 für eine Feldstärke von 312 Volt/mm zu 0,74 mm angegeben. Diese Messungen waren mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 500\ \mathrm{m}\mu$ ausgeführt worden. Lichtquanten anderer Größe konnten möglicherweise Elektronen

[1]) W. Flechsig, ZS. f. Phys. **46**, 788, 1928.

mit anderen Schubwegen liefern. Nach ausführlichen Messungen mit anfänglich schwankenden Ergebnissen habe ich schließlich *keinen* Einfluß der Lichtwellenlängen finden können. Zum Beleg gebe ich Fig. 7. Sie zeigt Stromspannungskurven für fünf verschiedene Wellenlängen.

§ 7. Der mittlere Schubweg der Elektronen bei photochemischer Verfärbung des Kristalls. Alle bisher mitgeteilten Zahlenwerte für mittlere Schubwege galten für frische, durch Ausheizen von vorheriger Lichtwirkung befreite Kristalle. Das schwache Meßlicht führte auch bei längeren Meß-

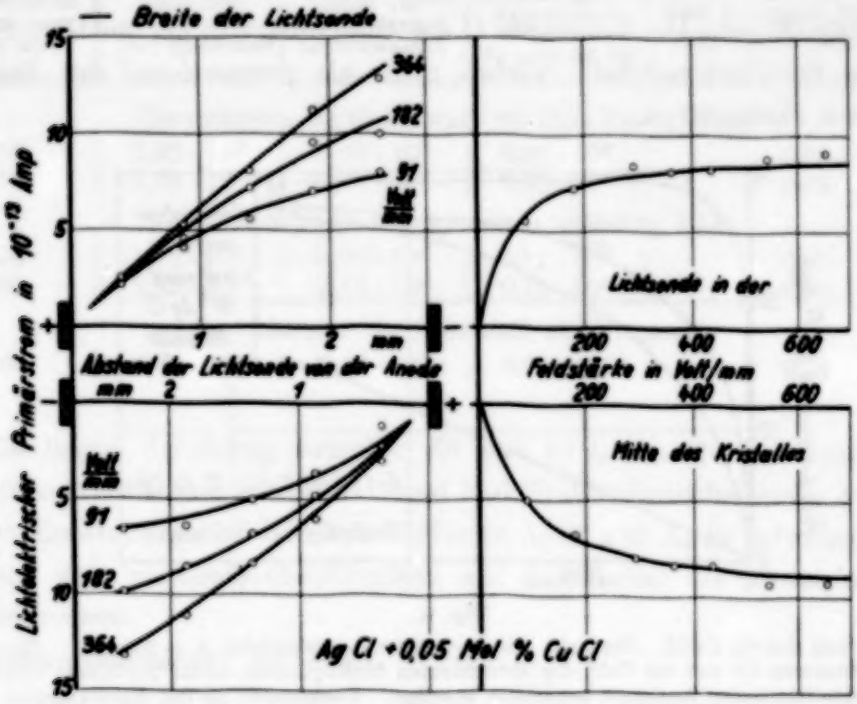


Fig. 8.

Lichtsonden- und Stromspannungsmessung an AgCl + 0,05 Mol-% CuCl für $\lambda = 400$ mμ. Der Kristall war vor der Messung photochemisch verfärbt. Die ausgezeichnete Stromspannungskurve ist nach Gleichung (4) im voraus berechnet mit $C = 1{,}68 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mm}}{\text{Volt/mm}}$ und $\frac{N_0 \cdot e}{d} \doteq 0{,}68 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Amp. sec}}{\text{mm}}$; ○ beobachtet.

reihen nicht zu nennenswerten Veränderungen. Ich habe jedoch später den Kristall durch Blaubelichtung bewußt photochemisch verändert und durch diesen Kunstgriff eine sehr wesentliche Vergrößerung der mittleren Schubwege erzielen können. Die Fig. 8 entspricht der Fig. 5, nur war der Kristall zuvor durch Einstrahlung von Licht photochemisch verfärbt[1])

[1]) Siehe R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **64**, 606, 1930, insbesondere Fig. 7.

worden. Die mittleren Schubwege sind erhöht. Im Beispiel der Fig. 8 beträgt jetzt der mittlere Schubweg bei 364 Volt/mm etwa 7 mm.

Den größeren Schubwegen der Elektronen entspricht eine stärkere Krümmung der Stromspannungskurve (rechte Teilfigur der Fig. 8). Wir nähern uns bei hohen Feldstärken ($\mathfrak{E}$ = 600 Volt/mm) einem „verlustlosen Erfassen" aller Elektronen. Auch in diesem Beispiel fallen die gemessenen Punkte gut mit der zuvor berechneten Stromspannungskurve zusammen.

Die Vergrößerung des Schubweges der Elektronen zeigt weiterhin die Fig. 9. In ihr sind Stromspannungskurven für verschiedene Verfärbungsgrade aufgetragen. Die Konstante C der Gleichung (3), der mittlere Schubweg pro Feldstärkeneinheit, wächst mehr als proportional der Zahl der gebildeten Farbzentren.

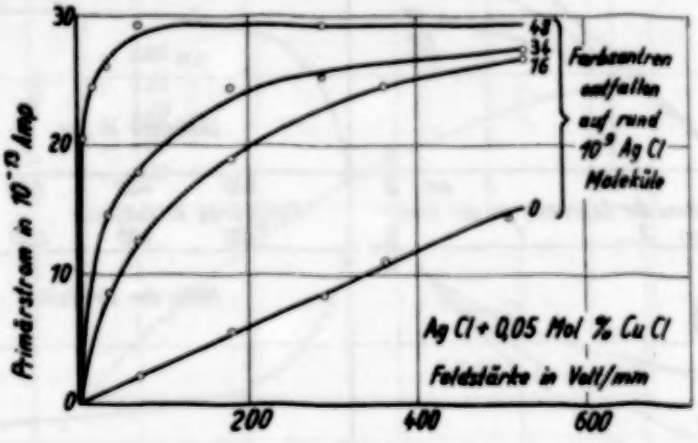


Fig. 9.

AgCl + 0,05 Mol-% CuCl. Verfärbt mit λ = 405 mμ. Meßlicht λ = 500 mμ. Die Zahl der Farbzentren ist aus der Zahl der absorbierten Lichtquanten unter Annahme von 50 % photochemischer Ausbeute berechnet worden. Lichtsonde in der Kristallmitte.

Die Deutung dieser Vergrößerung der Schubwege scheint nahezuliegen. Einerseits werden die mittleren Schubwege analog wie bei den Edelgasen durch Einfangen der Elektronen an irgendwelchen Inhomogenitäten im Kristallgitter (Gitterfehler, Fremdmoleküle usw.) begrenzt. Andererseits findet die Abscheidung der photochemischen Reaktionsprodukte (neutrale Ag-Atome, eventuell zusammengeflockt) ebenfalls an diesen Störstellen statt. Es scheint also eine Gitterstörstelle bei Anwesenheit eines photochemischen Reaktionsproduktes als Elektronenfänger auszuscheiden[1]).

[1]) Nach Versuchen von K. Przibram (ZS. f. Phys. **67**, 89, 1931) an gepreßten Kristallen scheiden die Störstellen bei Besetzen mit photochemischen Reaktionsprodukten auch als Rekristallisationszentren aus.

§ 8. Über den Ursprung der lichtelektrischen Elektronen im AgCl werden in dieser Arbeit absichtlich keinerlei Angaben gemacht. Die Elektronen entstammen letzten Endes den Anionen des AgCl-Gitters. Die Art ihrer Abtrennung nach dem Lichtabsorptionsakt ist für die Frage des Leitungsmechanismus ohne Belang. Ich gebe in Tabelle 2 nur die von mir beobachteten Elektronenausbeuten.

Tabelle 2.

Eingestrahlte Wellenlänge λ in $m\mu$	Zahl der auffallenden Lichtquanten	Zahl der absorbierten Lichtquanten	Zahl der ausgelösten Elektronen N_0 nach Gl. (2)	Zahl d. abgesp. Elektronen / Zahl d. abs. Lichtquanten
Unverfärbter AgCl-Kristall mit 0,05 Mol-% CuCl				
450	$2{,}82 \cdot 10^8$	$0{,}48 \cdot 10^8$	$0{,}28 \cdot 10^8$	0,58
400	$1{,}08 \cdot 10^8$	$0{,}78 \cdot 10^8$	$0{,}33 \cdot 10^8$	0,42
Verfärbter AgCl-Kristall mit 0,05 Mol-% CuCl				
450	$1{,}18 \cdot 10^8$	$0{,}20 \cdot 10^8$	$0{,}11 \cdot 10^8$	0,55
400	$2{,}95 \cdot 10^8$	$2{,}14 \cdot 10^8$	$0{,}12 \cdot 10^8$	0,56
Unverfärbter AgCl-Kristall ohne Zusatz				
400	$0{,}85 \cdot 10^8$	$0{,}14 \cdot 10^8$	$0{,}048 \cdot 10^8$	0,34

Sie liegen durchweg zwischen 30 und 60% des Quantenäquivalents. In gleicher Größe hatten Hilsch und Pohl[1]) die photochemische Ausbeute bei der Entstehung des latenten Bildes in AgCl und AgBr gefunden. Also beziehen sich meine Beobachtungen auf das Gebiet des lichtelektrischen Primärstromes.

Zusammenfassung siehe § 1.

Herrn Prof. Dr. R. W. Pohl danke ich verbindlichst für Anregung und Unterstützung bei dieser Arbeit. Ferner bin ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die mir durch ein Stipendium die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte, zu großem Dank verpflichtet.

Göttingen, Erstes Physikalisches Institut der Universität, Mai 1932.

[1]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, l. c.

Ausschläge elektrischer Natur bei kurzgeschlossenen Elektrometern.

Von **H. G. Möller** und **R. Stoppel** in Hamburg,

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Mai 1932.

Bei kurzgeschlossenen Elektrometern wurden tagesrhythmische Schwankungen der Nadelstellung beobachtet, die nicht auf Temperatureinfluß zurückzuführen sind. Es wird nachgewiesen, daß die Ursache dieser Ausschläge elektrischer Natur ist.

Untersuchungen über die Ursache der Tagesrhythmik bei Pflanzen und Tieren hatten zu dem Ergebnis geführt, daß ein luftelektrischer Faktor für dieselben verantwortlich zu machen sei. Bei den Forschungen nach diesem Faktor wurden auch Quadrantelektrometer verwendet, bei denen zwei Quadranten entfernt worden waren. Es zeigte sich, daß derartige Instrumente tagesrhythmische Ausschläge machen, auch wenn alle Teile miteinander kurz geschlossen sind (Fig. 3 bis 6, Kurven *A*). Die Ausschläge können

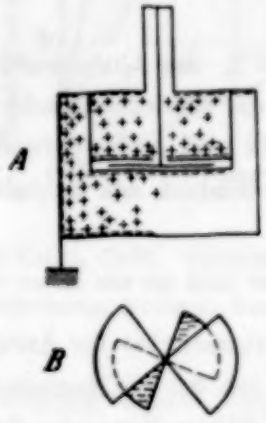


Fig. 1.

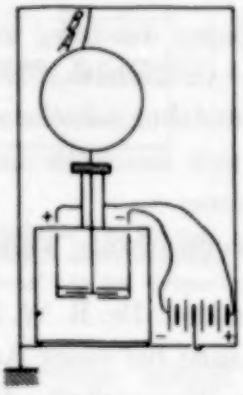


Fig. 2.

Spannungen bis zu 40 Volt zwischen Nadel und Quadranten entsprechen. Die Größe der Ausschläge schließt die Möglichkeit aus, daß sie ausschließlich durch Kontaktpotentiale oder elektrolytische Potentiale an Wasserhäutchen auf Nadel und Kapseln verursacht worden wären. Auch wurden derartige Kontaktpotentiale durch Vergolden des ganzen Instrumentes ausgeschaltet.

Es lag nun nahe, die Ausschläge durch eine nicht elektrische Ursache zu erklären, wie z. B. durch thermische Luftströmungen oder Veränderungen der Fadenelastizität durch Temperaturschwankungen und ähnliches. Alle diese Einwände ließen sich aber durch besondere Versuche widerlegen.

So blieb schließlich doch nichts weiter übrig, als eine elektrische Natur der Erscheinung anzunehmen. Folgende theoretische Überlegung führte zum experimentellen Beweis der Berechtigung dieser Annahme:

An den Ausschlägen ist gar nicht eine Potentialdifferenz zwischen Nadel und Kapseln schuld, sondern es bildet sich, vielleicht infolge irgendeiner

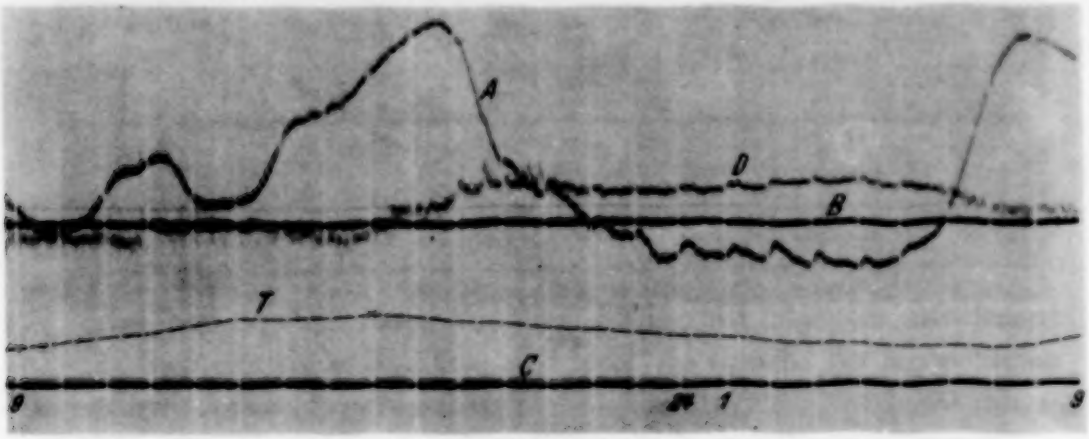


Fig. 3.

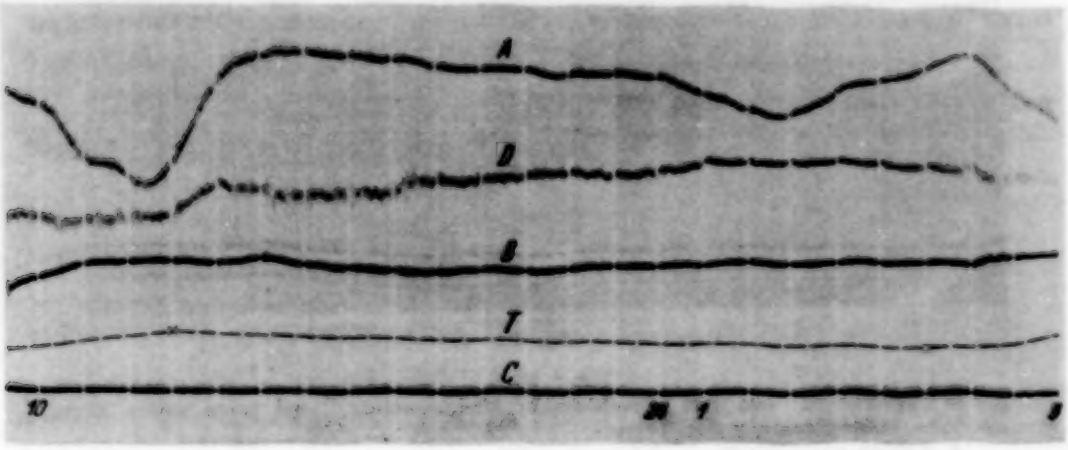


Fig. 4.

Strahlung, im Gehäuse eine Raumladung aus. Diese Raumladung möge z. B. als positiv angenommen werden. Sie influenziert auf den freiliegenden Metallteilen, also auch auf dem nicht gedeckten Teil der Nadel negative Ladungen. Raumladung und Nadelladung ziehen sich an. Die Nadel wird dadurch aus den Kapseln herausgezogen, und zwar um so mehr, je stärker die Raumladung ist. Die Raumladung wandert zugleich durch die Luftreibung gehemmt auf die Nadel. So lange aber immer wieder neue Ladung erzeugt wird, bleibt die abgelenkte Lage der Nadel bestehen (Fig. 1 A und B).

Ist diese oder eine ähnliche Anschauung richtig, so mußte sie sich durch folgende Versuchsanordnung prüfen lassen: Bei einem normalen

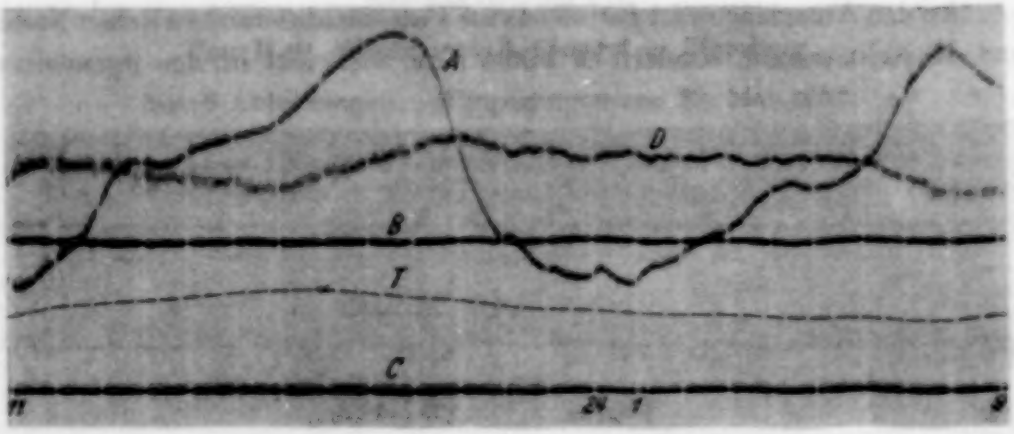


Fig. 5.

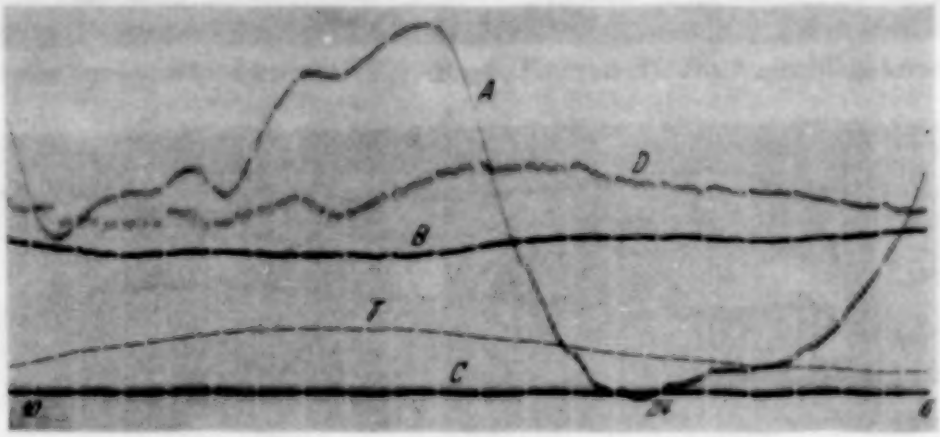


Fig. 6.

Fig. 3 bis 6.

A B D Tageskurven von drei verschiedenen Elektrometern. Bei jeder vollen Stunde Unterbrechung der Kurve.

A Kurven eines Quadrantelektrometers mit nur zwei gegenüberstehenden Quadranten.

B Kurven des Elekrometers mit vier Quadranten und Hilfsbatterie, Nadel mit Konduktor verbunden (siehe Fig. 2).

D Eine mitregistrierte Kurve, die für die vorliegende Arbeit belanglos ist.

C Basislinie.

T Temperaturkurve. Die Zeiten der Maxima sind durch ein +, die Minima durch eine 0 kenntlich gemacht.

Die Zahlen unter der Basislinie bezeichnen die Tagesstunden.

Bei Kurve *B* Fig. 3 und 5 vom 11./12. und vom 13./14. Mai war der Konduktor mit dem Zinkkasten leitend verbunden, also geerdet (Fig. 2 *A B*).

Bei Fig. 4 und 6 vom 12./13. und 14./15. Mai war die Verbindung zwischen Konduktor und Zinkkasten gelöst, also Nadel und Konduktor isoliert.

Quadrantelektrometer mit vier Quadranten wurden die gegenüberliegenden Paare mit dem +- und —-Pol einer 100 Volt-Batterie verbunden, deren

Mitte geerdet war. Die Nadel ist vom Gehäuse isoliert, aber mit einem metallischen Konduktor (Blechbüchse) verbunden. Das Ganze steht in einem geerdeten Zinkkasten. Wird der Konduktor mit dem Zinkkasten verbunden, so bleibt das Elektrometer, wie erwartet werden mußte, in Ruhe (Fig. 2, Verbindung *A B*, Fig. 3 und 5, Kurven *B*). Dies beweist, daß keinerlei thermische Einflüsse, Luftströmungen oder ähnliches als Fehlerquelle auftreten. Löst man jetzt die Verbindung zwischen Gehäuse und Konduktor, so treten die beobachteten tagesrhythmischen Ausschläge auf, die nun allerdings kleiner ausfallen als bei dem Binanten (Fig. 4 und 6, Kurven *B*). Dieser Unterschied ist aber selbstverständlich, da jetzt die Nadel größtenteils in den Kapseln hängt, und die Elektrometerkapazität sehr viel größer ist als die Kapazität des von der Raumladung influenzierten Konduktors.

Aus dem Ergebnis dieses Versuches können wir folgendes entnehmen:

1. Nichtelektrische Einflüsse sind nicht die Ursache der beobachteten tagesrhythmischen Ausschläge, denn diese können nicht durch das Kurzschließen des Konduktors beseitigt werden.

2. In einem geschlossenen Metallgefäß können elektrische Wirkungen, wahrscheinlich Raumladungen, auftreten, auch wenn der freie Zustrom von Luft behindert wird.

3. Sehr zahlreiche aufgenommene Kurven haben einen sehr deutlichen Zusammenhang mit der Sonnenstrahlung ergeben.

Einfluß des Gittertypus auf die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten.

Von **J. Veldkamp** in Groningen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1932.)

Es wird die Feinstruktur der *K*-Absorptionskanten, 1. der körperzentrierten Elemente Cr und Fe, 2. der flächenzentrierten Elemente Co, Ni und Cu, 3. der hexagonalen Elemente Ti und Zn miteinander verglichen. Es stellt sich heraus, daß bis zu der Kante für im selben Gittertypus kristallisierende Elemente die Feinstruktur fast identisch ist. Es wird eine Tabelle angegeben, welche die größten Schwankungen des Absorptionskoeffizienten im Feinstrukturgebiet bei diesen Elementen enthält.

In einer früheren Arbeit von D. Coster und J. Veldkamp[1]) wurde gezeigt, daß die bis jetzt bekannten experimentellen Tatsachen auf dem Gebiet der Feinstruktur der Röntgenabsorptionsspektren sich größtenteils aus der Kronigschen Theorie[2]) dieser Erscheinung erklären lassen. Nach dieser Theorie ist für eine bestimmte Richtung im Kristall nicht jede beliebige Geschwindigkeit des „freien" Elektrons möglich, sondern es wechseln Gebiete verbotener und zugelassener Geschwindigkeiten ab. Damit hängt zusammen, daß an der harten Seite der Absorptionskanten — insoweit man eine bestimmte Richtung des herausgeworfenen Elektrons betrachtet — Frequenzgebiete endlicher Absorption und solche, wo die betreffende Absorption Null ist, aufeinander folgen. Um das wirkliche Verhalten im Feinstrukturgebiet kennenzulernen, hat man dann noch über die verschiedenen Richtungen im Kristall zu integrieren. In einer neuerdings erschienenen Abhandlung konnte Kronig[3]) nun zeigen, daß bei dieser Integration noch eine Schwankung im Absorptionskoeffizienten übrig bleibt, wie sie tatsächlich beobachtet wird. Die Schwankungen liegen an den Stellen, wo die Energie des herausgeworfenen Elektrons einer der Braggschen Beziehung analogen Bedingung genügt, nämlich:

$$W = \frac{h^2(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)}{8 m a^2}. \tag{1}$$

Hier ist h die Plancksche Konstante, m die Masse des Elektrons, a die Würfelkante des kubisch angenommenen Gitters; α, β und γ sind ganze

[1]) D. Coster u. J. Veldkamp, ZS. f. Phys. **74**, 191, 1932.
[2]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **70**, 317, 1931.
[3]) R. de L. Kronig, ebenda **75**, 191, 1932.

Zahlen, nämlich die Millerindizes der Netzebenen, und die Werte W in (1) entsprechen den Materiewellen, die an diesen Netzebenen senkrecht reflektiert werden.

In der anfangs zitierten Arbeit von D. Coster und J. Veldkamp konnte schon gezeigt werden, daß die Feinstruktur, wie man dies aus der Theorie erwarten möchte, weitgehend von der Kristallstruktur bedingt wird. So liegen die Diskontinuitäten in der Absorption für die flächenzentrierten Metalle Cu, Au und Pt an derselben Stelle, wenn man für die verschiedenen Gitterkonstanten dieser Elemente korrigiert hat, während sie hingegen bei dem körperzentrierten Eisen und dem hexagonalen Zink ein ganz anderes Aussehen zeigen. Weiter sehen die K-Absorptionskante des Kupfers und die L_{III}-Kante des Goldes in der Verbindung AuCu ganz anders aus als bzw. im reinen Kupfer oder im reinen Golde, während in der Verbindung AuCu die zwei genannten Absorptionskanten, sowohl was die Lage der Diskontinuitäten (in Volt von der Kante ab gemessen) als ihre Größe betrifft, innerhalb der Fehlergrenzen einander gleich sind.

Ich habe nun auf Veranlassung von Herrn Prof. Coster in vorliegender Arbeit versucht, weiter nachzuprüfen, bis zu welchem Grade die Feinstruktur der Absorptionskanten nur vom Gittertypus des bezüglichen Elements abhängt, und inwieweit sich die individuellen Elemente noch unterscheiden. Dies war vor allem von Interesse, da die Kronigsche Theorie erst in einigem Abstand von der Kante auch in quantitativer Hinsicht von den Erscheinungen Rechenschaft geben kann. Es war dafür angebracht, in erster Stelle die K-Kanten der Elemente in der Nähe des Eisens zu untersuchen, da die prozentuellen Schwankungen in dem Absorptionskoeffizienten bei diesen Elementen ziemlich groß sind, und der entstellende Einfluß der Kornstruktur der photographischen Platte hier also weniger zu befürchten ist.

Es sind nun die folgenden Elemente untersucht worden:

	hexagonal					
Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
22	24	26	27	28	29	30
	körperzentriert kubisch		flächenzentriert kubisch			

In der dritten Zeile stehen die Atomzahlen dieser Elemente. Ti (22) und Zn (30) kristallisieren hexagonal; Co (27), Ni (28) und Cu (29) sind flächenzentriert kubisch; Cr (24) und Fe (26) körperzentriert kubisch. Die benötigten Absorptionsfolien wurden auf verschiedene Weise her-

gestellt. Die Folien von Cu, Ni, Fe, Zn und Ti ließen sich zur gewünschten Dicke auswalzen. Die Cr-Folie war elektrolytisch auf eine Kupferfolie niedergeschlagen worden; nachher wurde das Kupfer in konzentrierter Salpetersäure gelöst. Kobalt kommt in zwei Modifikationen vor, nämlich kubisch flächenzentriert und hexagonal. Es stellte sich vermittelst einer Debye-Scherrer-Aufnahme heraus, daß ein Pulverpräparat (Kahlbaum) vom kubisch-flächenzentrierten Typus war. Das Pulver wurde nun mit Zaponlack auf Zigarettenpapier aufgeklebt. Zur Vermeidung der Wolfram-Emissionslinien wurde eine Glühkathode von Nichrom- oder Platindraht benutzt, und als elektronenemittierende Schicht BaO oder ein Gemisch von SrO und CaO verwendet. Die Expositionszeiten variierten zwischen 25 und 50 Stunden. Es wurde die schon früher erwähnte automatische Schaltvorrichtung benutzt, so daß die Apparatur auch über Nacht in Betrieb sein konnte.

Tabelle 1.

Abstände der Maxima und der Minima von der Kante bei Chrom.

	X-E.	Volt		X-E.	Volt
a	6,2	19	δ	40,8	123
B	14,6	44	ε	47,5	143
β	21,2	64	E	57,0	171
C	25,6	77	ζ	67,5	205
γ	29,4	88	F	82,5	248
D	35,0	105			

Tabelle 2.

Abstände der Maxima und der Minima von der Kante bei Nickel.

	X-E.	Volt		X-E.	Volt
a	5,1	30	γ'	24,4	140
B	7,7	44	D	28,3	163
β	11,3	65	δ	32,1	185
C	16,1	93	δ'	38,5	221
γ	21,2	123	E	42,5	244

Tabelle 3.

Abstände der Maxima und der Minima von der Kante bei Kobalt.

	X-E.	Volt		X-E.	Volt
a	5,1	25	γ	25,5	126
B	9,0	45	D	32,0	158
β	13,5	67			
C	19,0	94			

Tabelle 4.

Abstände der Maxima und der Minima von der Kante bei Titan.

	X-E.	Volt		X-E.	Volt
a'	2,6	5	β	28,0	58
A	9,0	19	C	36,0	75
α	12,5	26	γ	51,0	105
B	17,5	37	D	61,0	124
			δ	74,0	152

In den Tabellen 1, 2, 3 und 4 sind die Meßresultate an den Elementen Cr, Ni, Co und Ti mitgeteilt. Die Maxima in den Photometerkurven (das sind die Minima der Absorption) sind wie früher mit griechischen, und die Minima der Kurven (die Maxima der Absorption) mit lateinischen Buchstaben bezeichnet worden.

Die Messungen bei Zink[1]) und bei Kupfer und Eisen[2]) sind schon in früheren Publikationen veröffentlicht worden.

Wenn man die Feinstrukturen zweier im selben Gittertypus kristallisierender Elemente p und q miteinander vergleicht, so sollen die Abstände zweier analoger Maxima oder Minima, von der entsprechenden Kante in Volt gemessen, sich nach Gleichung (1) wie $(a_q/a_p)^2$ verhalten, wo a_p und a_q die Gitterkonstanten des Elements p bzw. q darstellen[3]). Um einen Vergleich zu vereinfachen ist nun bei den Figuren eine Reduktion vorgenommen in solcher Weise, daß die Abstände bei der Feinstruktur des Kristalls q mit $(a_q/a_p)^2$ multipliziert sind, um sie auf den Kristall p zu beziehen. Auch bei der Reproduktion der Photometerkurven Fig. 1 und Fig. 2 ist diese Reduktion annäherungsweise auf photographischem Wege angebracht worden.

Die Fig. 1 und 2 zeigen schon auf den ersten Anblick die große Analogie, die zwischen den Feinstrukturen der in demselben Gitter kristallisierenden Elemente besteht. Diese Analogie tritt nun weiter zutage in den Fig. 3, 4 und 5.

Die Feinstrukturen des Zinks und des Titans sind nicht ohne weiteres miteinander zu vergleichen wie die der kubischen Metalle. Das Titan-

---

[1]) D. Coster u. J. Veldkamp, ZS. f. Phys. **70**, 306, 1931.

[2]) Dieselben, ebenda **74**, 191, 1932.

[3]) Strenggenommen sind die Abstände vom Nullniveau des Potentials im Kristall zu nehmen. Dies bedeutet eine Korrektion von der Größenordnung 10 Volt, die aber für mehrere der untersuchten Metalle nicht bekannt ist. Rechnet man die Abstände von der Kante, so bringt dies im Endresultat eine Ungenauigkeit von der Größenordnung 2Volt mit, und dies ist geringer als die experimentell erreichbare Genauigkeit.

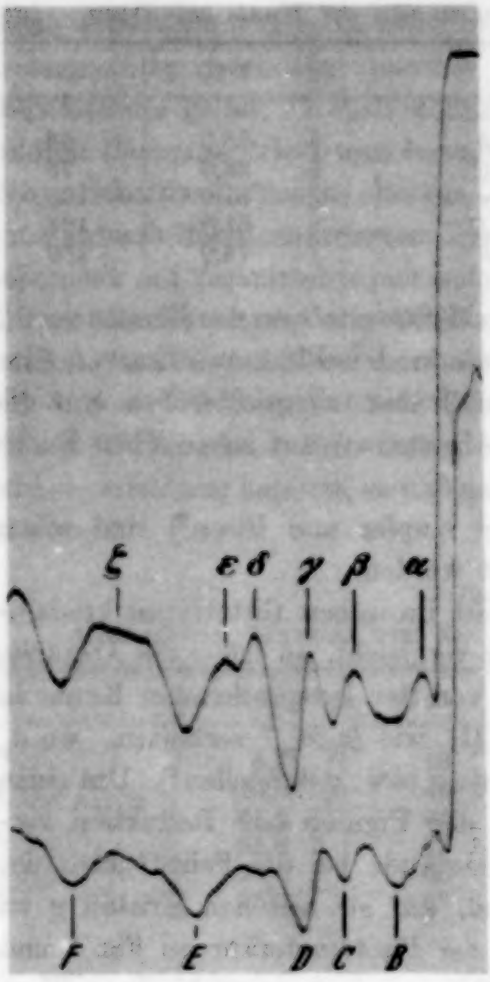


Fig. 1.
Die Feinstruktur des körperzentrierten kubischen Gitters.
Fe-Kante (obere Kurve) aufgenommen mit einer Foliendicke von 7,5 μ.
Cr-Kante (untere Kurve), Foliendicke 5,5 μ.

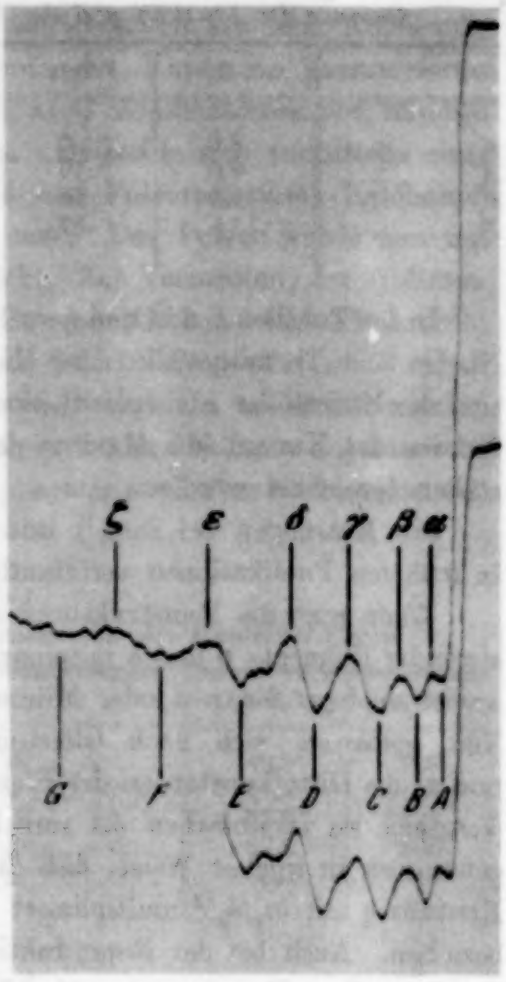


Fig. 2.
Die Feinstruktur des flächenzentrierten kubischen Gitters.
Cu-Kante (obere Kurve), Foliendicke 10 μ.
Ni-Kante (untere Kurve), Foliendicke 9 μ.

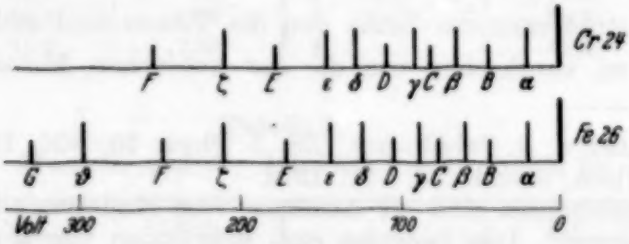


Fig. 3.
Abstände der Maxima (lange Striche) und der Minima (kurze Striche) in den Photometerkurven von der Kante (dicker Strich) bei Fe und Cr. Die Abstände sind bei Cr auf Fe reduziert. Die Maxima in den Photometerkurven stellen die Minima des Absorptionskoeffizienten dar und umgekehrt.

gitter stellt nämlich nahezu eine hexagonale dichteste Kugelpackung dar, während das Zinkgitter in der Richtung der c-Achse ausgedehnt ist. Wir haben nun bei der Umrechnung einen mittleren Reduktionsfaktor für Titan verwendet[1]). Es braucht also nicht wunderzunehmen, daß die Übereinstimmung zwischen Zink und Titan nicht so schön ist wie bei den kubischen Metallen.

Wie schon oben bemerkt wurde, existiert eine große Analogie zwischen den Absorptionskanten der Elemente, welche im selben Gitter kristallisieren.

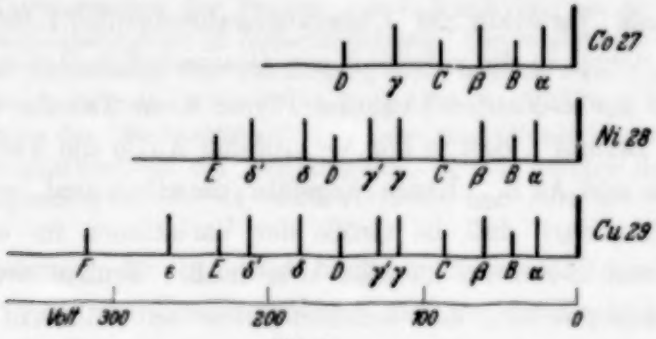


Fig. 4.
Abstände der Maxima und der Minima von der Kante bei Co, Ni und Cu. Die Abstände sind bei Ni und Co auf Cu reduziert. Die Co- und Ni-Strukturen konnten wegen des Auftretens störender Emissionslinien nicht so weit ausgemessen werden als die des Cu[2]).

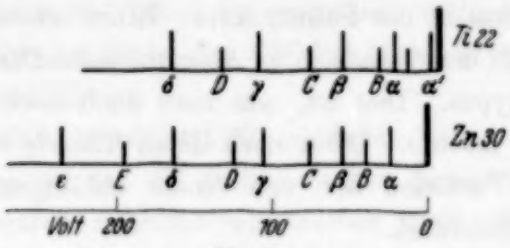


Fig. 5.
Abstände der Maxima und der Minima von der Kante bei Zn und Ti. Ti ist auf Zn reduziert worden.

Diese Analogie bezieht sich nicht nur auf die Lage der Maxima und Minima, sondern auch auf deren individuelle Struktur, wie ein Blick auf die Fig. 1 und 2 lehrt. Der Schluß ist also berechtigt, daß bis zu der Kante die Feinstruktur fast nur vom Gittertypus bedingt wird. Dies Resultat ist um so merkwürdiger, als die Kronigsche Theorie, wie in der Einleitung betont wurde, eigentlich nur von weiter von der Kante abliegenden Maximis und Minimis quantitative Aussagen machen kann.

[1]) Bei dieser Mittelung ist der a-Achse das Gewicht 2 beigelegt.

[2]) Es hat sich herausgestellt, daß sich in den Werten für Cu (D. Coster u. J. Veldkamp, ZS. f. Phys. **74**, 191, 1932, Tabelle 2) ein Meßfehler eingeschlichen hat. Sämtliche dort aufgegebenen Zahlen müssen um 3,5% vergrößert werden.

Tabelle 5.
Maximale Variation in der Teilabsorption im Feinstrukturgebiet.

Element	Au (79)	Pt (78)	Zn (30)	Cu (29)	Ni (28)	Fe (26)	Cr (24)	Ti (22)
Maximale Variation in der Absorption	3	5	9	15	12	20	19	19%

Daß die Atomsorten doch auch noch eine Rolle spielen geht aus der Tabelle 5 hervor. Die in dieser Tabelle aufgenommenen Zahlen geben die maximalen Schwankungen in den Teilabsorptionen, und sie stellen also die maximale Variation der Übergangswahrscheinlichkeiten aus der betreffenden Schale in die verschiedenen Geschwindigkeitsbereiche dar. Das Aufnehmen der *L*-Kanten (Au und Pt) in diese Tabelle wird berechtigt durch den Befund[1]), daß in der Verbindung AuCu die Variationen in der Cu*K*-Kante und Au L_{III}-Kante ungefähr dieselben sind, so daß man den Schluß ziehen darf, daß die Größe der Variationen für ein Element in seinen *K*- und *L*-Kanten dieselbe sein muß. Früher wurde die Vermutung ausgesprochen, daß bei Elementen mit höherem Schmelzpunkt die Feinstruktur ausgesprochener sein würde als bei denen mit niedrigerem Schmelzpunkt. Die Variationen bei Cu und Ni liegen nun aber gerade in umgekehrter Richtung: Cu mit niedrigerem Schmelzpunkt hat eine ausgeprägtere Variation in der Feinstruktur. Einen überwiegenden Einfluß, auch was die *Größe* der Variation im Absorptionskoeffizienten betrifft, hat sicher der Gittertypus. Dies ist, was man auch nach der Kronigschen Theorie erwarten möchte. Denn nach dieser Theorie rührt das Auftreten einer merkbaren Variation her von einem zufälligen Zusammenhäufen mehrerer Diskontinuitäten.

Schließlich danke ich Herrn Prof. Coster für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijksuniversiteit.

[1]) D. Coster u. J. Veldkamp, ZS. f. Phys. **74**, 191, 1932.

Flüssigkeitsströmungen und Raumladung an Drahtelektroden im Wasser.

Von **Marin Katalinić** in Zagreb.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1932.)

Der Verfasser bringt die von einer Drahtelektrode unter Wechselspannung ausgehenden Kapillarwellen der Frequenz $n = f$ mit den an derselben stattfindenden Flüssigkeitsstrahlen in Zusammenhang. Die letzteren kommen durch elektrostatische Abstoßung der Raumladungen, welche experimentell nachgewiesen werden, zustande. Als weitere Folge der Raumladung tritt eine einseitige Verzerrung der Wechselstromkurve bzw. eine Gleichrichterwirkung auf. Über einen Feldstärkeeffekt der Leitfähigkeit, welcher infolge des hohen Potentialgradienten eintritt, wird vorläufig und kurz berichtet.

In Fortsetzung der in einer früheren Arbeit mitgeteilten Untersuchungen[1]) wurde der Zusammenhang mit den an Drahtelektroden im Wasser zustande kommenden strahlartigen Abströmungen geklärt. Die Zurückführung der letzteren, sowie auch einer gleichzeitig gefundenen Gleichrichtung auf Raumladungsrückwirkung findet in einer zu erwartenden Umkehr der Phasenzugehörigkeit der periodisch erfolgenden Erscheinungen und in der Umkehr des Sinns der Gleichrichtung in verdünnten NaOH-Lösungen eine Bekräftigung.

1. Experimentiert wurde mit 50periodigem Netzstrom. Bezüglich der Versuchsanordnung sei auf die frühere Arbeit hingewiesen. Die Strommeßinstrumente waren zwischen der breiten Elektrode der isoliert aufgestellten Flüssigkeitszelle und dem anderen, geerdeten, Transformatorpol eingeschaltet. Zur Spannungsmessung diente ein sorgfältig nachgeeichtes Braunsches Elektrometer. Zu oszillographischen Untersuchungen wurde ein Niederspannungskathodenoszillograph verwendet. Die breite Elektrode bestand aus vier einseitig angeordneten Platinblechstücken (4 mal $1{,}8 \cdot 4{,}7\ \mathrm{cm}^2$). Die allgemeine Ausführungsform der einen Art der Drahtelektroden ist aus den Fig. 1 und 2 ersichtlich (Platindraht $2r = 0{,}2$ mm). Die in beiden Figuren sichtbare Verstärkung der Glashülle um die Ausgangsstelle des Drahtstückes, welche zur Verhütung eines Durchschlags nötig war, bereitete wegen ihrer spitzen Form der Ausbildung des Rückstrahles kein bemerkenswertes Hindernis. Im folgenden werden Drahtelektroden mit horizontal auslaufendem Endstück der Glashülle (Fig. 2) *L*-Elektroden,

[1]) M. Katalinić, ZS. f. Phys. **67**, 533, 1931.

diejenigen mit hinaufgebogenem Endstück *U*-Elektroden genannt. Drahtelektroden von der vormals benutzten Art, d. h. von oben eingeführte blanke Platindrahtstücke, die sich mit Hilfe eines Getriebes beliebig tief eintauchen ließen, werden als *I*-Elektroden bezeichnet. In den Versuchen wurde käufliches doppeltdestilliertes Wasser verwendet, welches außerdem durch elektrische Reinigung bei Hochspannung von Spuren von Schwermetallionen, die aus dem Destillierapparat stammen konnten, möglichst befreit war.

2. Die bessere Reinheit des Wassers bedingte in allen Übergangsstufen der Zurückdrängung der Wellenfrequenz $n = 2f$ (f = Frequenz der Wechselspannung) eine Verlagerung gegen niedrigere Spannungswerte als die vormals beobachteten. Zum Vergleich folgen hier einige Angaben über bei Eintauchtiefen $h = 0{,}5$ bis 1 mm gemachte Beobachtungen. Lichtstärkenunterschiede in den aufeinanderfolgenden Wellenzügen machten sich bereits bei 250 Volt bemerkbar. Die Zurückdrängung der Frequenz $n = 2f$ schritt schneller fort, so daß die Frequenz $n = f$ bei 500 Volt entschieden überwog, wobei die Wellenbilder der Fig. 3 der früheren Arbeit entsprachen. Kapillare Störungen im Meniskus, dementsprechend auch der dadurch verursachte Anteil von Nebenwellen, kamen selten zum Vorschein. Es gelang leicht, von Nebenwellen freie Wellenbilder, der Fig. 5 der früheren Arbeit entsprechend, bereits bei etwa 800 Volt zu erhalten, was damals erst oberhalb 1,4 kV, und zwar bei gewissen streng einzuhaltenden Maßregeln gelang. Auf den Einfluß der Verunreinigungen werden wir in Ziffer 8 zurückkommen.

3. Flüssigkeitsströmungen an Draht- und Punktelektroden sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Neben den eingehenden Untersuchungen, die ihnen in neuerer Zeit A. Coehn[1]) und seine Mitarbeiter (Wasser und verdünnte H_2SO_4-, KOH- und NaOH-Lösungen) gewidmet haben, mögen von den älteren diejenigen von Warburg[2]) (einige schlechtleitende Flüssigkeiten) und Grimsehl[3]) (verdünnte H_2SO_4-Lösungen) erwähnt werden. Außer dem von der Stirnfläche der Elektrode ausgehenden

---

[1]) A. Coehn u. H. Mozer, Ann. d. Phys. (4) **43**, 1072, 1914; A. Coehn u. H. Neumann, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **3**, 31, 1922; ZS. f. Phys. **20**, 68, 1923; A. Coehn, ZS. f. Elektrochem. **29**, 1, 1923; **29**, 88, 1923; **31**, 552, 1925; Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **6**, 22, 1925; A. Coehn u. R. Schnurmann, ZS. f. Phys. **46**, 354, 1928. Die gleichen Erscheinungen behandeln auch die Dissertationen H. Neumanns, Göttingen 1922, und R. Schnurmanns, Göttingen 1926, die mir aber nicht zugänglich waren.

[2]) E. Warburg, Wied. Ann. **54**, 396, 1895.

[3]) E. Grimsehl, Phys. ZS. **13**, 1199, 1912; **14**, 81, 1913.

Flüssigkeitsstrahl („Strahl", „Gasstrahl") wurde von Coehn an geeignet geformten Punktelektroden auch die Erscheinung des sogenannten Rückstrahles festgestellt[1]) und erforscht. Nach Coehn ist der Gasstrahl als eine sekundäre Erscheinung aufzufassen, wobei das Primäre die elektrostatische Abstoßung der elektrolytisch ausgeschiedenen Gasblasen bildet. Damit stimmt auch die von Grimsehl gegebene Erklärung überein. Für den Rückstrahl dagegen ist nach Coehn der Primärvorgang in den Ionenbeschleunigungen bzw. in einer Raumladung zu suchen. Von Günther-Schulze[2]) ist eine besondere Art des Gasstrahles, die an Al- und Ta-Elektroden in den Gleichrichterzellen bei Maximalspannung auftritt, beobachtet und als Punktelektrodenerscheinung gedeutet worden.

Gyemant[3]) hat in seinem Habilitationsvortrag eine systematische Übersicht über die Bewegungserscheinungen in dielektrischen Flüssigkeiten unter hohen, meist unhomogenen Feldern gegeben. Wir werden im folgenden zeigen, daß beide an einer Drahtelektrode im reinen Wasser stattfindende strahlartige Abströmungen zur dritten Gruppe der Gyemantschen Einteilung, d. h. zu den durch Raumladung verursachten Bewegungen gehören.

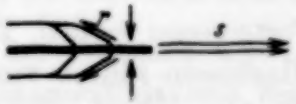


Fig. 1.

In der Fig. 1 sind die an einer *L*- oder *U*-Elektrode im Wasser beobachteten zu- und abströmenden Flüssigkeitsbewegungen schematisch dargestellt, wobei durch die Pfeillängen die ungefähren Geschwindigkeitsverhältnisse unter mittelhohen Spannungen angedeutet sind. Die mit *r* und *s* bezeichneten Strömungen weisen infolge ihrer Heftigkeit alle Eigenschaften der Flüssigkeitsstrahlen auf. Bei Coehn werden für *s* die bereits erwähnten Benennungen, für *r* „Rückstrahl", „Rückstrahlung" verwendet. Im folgenden wird für *r* die Coehnsche Benennung beibehalten; der Strahl *s* dagegen wird Abstoßungsstrahl genannt, wodurch auf seine Entstehungsweise hingewiesen wird.

Beide Strahlenarten ergeben sich im Wasser als von einer *sichtbaren elektrolytischen Gasentwicklung ganz unabhängige Erscheinungen.* Der Abstoßungsstrahl ist mit allen ihn kennzeichnenden Eigenschaften bereits bei 300 Volt vollständig entwickelt. Seine Flußrichtung ist von der Lage der breiten Elektrode unabhängig und fällt mehr oder minder genau in die

[1]) A. Coehn, ZS. f. Elektrochem. **31**, 552, 1925.

[2]) A. Günther-Schulze, Ann. d. Phys. (4) **34**, 659, 1911; ZS. f. Phys. **9**, 225, 246, 1922. Vgl. auch A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Elektrochem. **37**, 726, 1931 (S. 728).

[3]) A. Gyemant, Elektrot. ZS. **50**, 1225, 1929.

Verlängerung der Drahtelektrodenachse; sogar, wenn man dem freien Drahtstück eine Biegung gibt, folgt er ungefähr der Tangente der letzten Krümmung. Als Indikatoren zu seiner Erkennung können dabei die im Wasser schwebenden Staubteilchen dienen. Noch sicherer läßt er sich mit Hilfe einer in seinem Aufpunkt an der Wasseroberfläche gebildeten Wölbung verfolgen, wenn eine *U*-Elektrode der Oberfläche auf einige Millimeter genähert wird[1]). Unterhalb etwa 200 Volt nimmt seine Reichweite ziemlich rasch ab; mit Hilfe der Staubteilchen konnte ich sie noch bis etwa 50 Volt meßbar verfolgen. An der genannten Wölbung in seinem Aufpunkt aber ließ sich der Abstoßungsstrahl noch bis etwa 15 bis 20 Volt verfolgen [*U*-Elektroden, $l = 0{,}7$ mm, Eintauchtiefen[2]) 0,1 bis 0,2 mm]. Der Rückstrahl konnte bis etwa 150 Volt herunter beobachtet werden.

Elektrolytische Gasausscheidung wird dagegen — in Abhängigkeit von mehreren mitwirkenden Faktoren: freier Länge der Elektrode, dem erreichten Grad der elektrischen Reinigung usw. — erst oberhalb rund 1,5 kV bemerkbar. Auch dann aber bleibt der Abstoßungsstrahl von Gasblasen frei, weil die ausgeschiedenen Gasblasen in der Rückstrahlrichtung fortgerissen werden. Zufällige, hier und da im Abstoßungsstrahl bemerkbare Gasblasen rühren von den älteren in der Flüssigkeit umherschwebenden Gasblasen her, welche in den Lauf des Abstoßungsstrahles nachträglich, ähnlich den Staubteilchen, durch Wirbelbewegung oder durch die lebhafte, durch den Abstoßungsstrahl selbst hervorgerufene Zirkulation der ganzen Flüssigkeitsmenge, hineingeraten. Primär von dem Abstoßungsstrahl mitgerissene Gasbläschen werden dagegen erst in seinem höchsten Entwicklungsstadium etwa oberhalb 2,5 kV — je nach der Elektrodenlänge — beobachtet. Dabei wird innerhalb des Abstoßungsstrahles eine „Wolke" von äußerst feinen Gasbläschen während der *negativen* Stromphase mit großer Heftigkeit aus der Elektrodenspitze herausgeschleudert. Die Gaswolke setzt mit der negativen Spannungsphase ein, erreicht mit dem Spannungsmaximum ihre größte Dichte und klingt mit der negativen Phase ab.

Bei weiterer Spannungssteigerung findet eine elektrische Büschelentladung zwischen der Elektrode und den benachbarten Flüssigkeitsschichten statt, welche bei weiterer Spannungssteigerung in eine lichtbogenähnliche übergeht, wobei Schmelzung der Elektrode eintreten kann.

[1]) Über die ansehnliche Wucht, mit welcher die bewegten Wassermassen im Abstoßungsstrahl an der Bewegung teilnehmen, kann folgendes Beispiel Aufschluß geben: der von einer 26 mm tief gehaltenen *U*-Elektrode ($l = 0{,}7$ mm) bei 2,5 kV ausgehende Strahl rief eine noch immer 1,5 mm hohe flache Wölbung an der Oberfläche hervor.

[2]) Vgl. die nächste Fußnote.

Die Entladungserscheinungen werden gleichzeitig durch eine reichliche Entwicklung von Gasblasen, welche diejenige aus der Gaswolke an Größe sichtlich übertrifft, begleitet. Ein erheblicher Teil davon wird dabei von dem Abstoßungsstrahl weggeführt, welcher damit zu einem *Gasstrahl* wird. Eine ähnlich reichliche Gasausscheidung findet auch dann statt, wenn die Glashülle an einer Stelle elektrisch durchschlagen wird. Dann schießt aus jeder Durchschlagsstelle unter dauernder Lichtwirkung ein starker Gasstrahl hervor. Dem Anschein nach dürfte es sich in beiden Fällen um eine mit dem von Günther-Schulze an den Sperrplatten der elektrolytischen Ventile bei Funkenspannung beobachteten Gasstrahl sehr verwandte Erscheinung handeln.

4. Eine stroboskopische Untersuchung über die *Intermittierungsfrequenz* des *Abstoßungsstrahles* — außer den obenerwähnten Feststellungen an der Gaswolke — wurde an der genannten in seinem Aufpunkt hervorgerufenen meniskusartigen Erhebung bei geringen positiven (Bruchteile eines Millimeters) oder negativen Eintauchtiefen durchgeführt[1]). Nachfolgend die Ergebnisse:

a) Die meniskusartige Erhebung schwingt mit der Frequenz $n = f$. Die Maxima der Hebungen fallen dabei mit den Spannungsmaximis der negativen Phase zusammen[2]).

b) Der Abstoßungsstrahl dauert auch während der positiven Phase, jedoch mit einer stark verminderten Wucht an.

Dies ist daran erkennbar, daß die Erhebung (bzw. eine schwache Meniskusvergrößerung) auch während der positiven Phase nicht ganz verschwindet, wenn man einer U-Elektrode — um etwaige Trägheits-

[1]) Unter der Eintauchtiefe (h) einer U-Elektrode wird der Abstand zwischen ihrem Ende und der ruhenden Wasseroberfläche verstanden. Sie wird negativ genommen, wenn die Elektrodenspitze über die ruhende Wasseroberfläche hinausragt. — Für die Eintauchtiefen der I-Elektroden gilt das in der früheren Arbeit Gesagte.

[2]) Dabei mitunter auftretende Phasenverzögerungen des Hebungsmaximums gegen das Spannungsmaximum, welche allerdings bis $\pi/2$ anwachsen können, sind einerseits mit der Eintauchtiefe, andererseits bei konstanter Eintauchtiefe mit der Spannungshöhe veränderlich. Sie sind auf die mit der Eintauchtiefe veränderlichen von Wassermassen zurückzulegenden Wegstrecken bzw. auf die mit der Spannung veränderlichen Geschwindigkeiten zurückzuführen. — Beim gleich zu besprechenden Spritzphänomen dagegen, wo es sich um sehr kurze Wegstrecken und geringere an der Bewegung teilnehmende Wassermassen handelt, konnten praktisch keine Phasenverschiebungen zwischen dem Augenblick des Spritzens und dem an der Glimmlampe beobachteten Spannungsmaximum bemerkt werden.

wirkungen durch die Oberflächenspannung möglichst zu dämpfen — eine sehr geringe positive oder eine negative Tiefe erteilt.

Folglich ist der *Abstoßungsstrahl* im Wasser eine mit der Spannung gleichfrequente Erscheinung, deren Maximum mit dem *negativen* Spannungsmaximum übereinstimmt.

Zur Klärung der Frequenz und der Phasenzugehörigkeit des *Rückstrahles* sind folgende Beobachtungen maßgebend:

a) Bringt man eine *L*-Elektrode in die in der Fig. 2 skizzierte Lage, so lassen sich bei Spannungen von etwa 2 kV aufwärts an den mit *a* und *b* bezeichneten Stellen zwei während der negativen Phase synchron erfolgende Hebungen feststellen, wovon diejenige bei *a* vom Abstoßungsstrahl, die flache bei *b* dagegen vom Rückstrahl herrührt.

Fig. 2.

Fig. 3.

b) Wird die Eintauchtiefe einer *I*-Elektrode bei Spannungen von etwa 2 bis 3 kV allmählich vergrößert, so nehmen die Amplituden der Meniskusschwingungen zunächst zu, um bei etwa $h = 3$ mm ein Maximum zu erreichen[1]). Dabei schießt während der negativen Spannungsphase eine beinahe 1 cm hohe Wassersäule an der Elektrode empor; ihre Maxima stimmen mit negativen Spannungsmaximis überein[2]).

c) Die in der Fig. 3 dargestellte Aufnahme wurde in der Weise erhalten, daß eine *U*-Elektrode (oben, $l = 0{,}75$ mm, $h \doteq 0$) und eine *I*-Elektrode (unten, $h = 1$ mm) in derselben Flüssigkeitszelle nebeneinander eingesetzt

---

[1]) Auch der Abstoßungsstrahl an den *L*- und *U*-Elektroden zeigt eine ähnliche Abhängigkeit von der Elektrodenlänge, indem er bei etwa $l < 0{,}4$ mm an Wucht beträchtlich einbüßt. An den Punktelektroden ($l = 0$) kann er zuweilen ganz aussetzen, wobei sich dann die von Coehn und Schnurmann beobachtete Saugwirkung einstellt. In dem Falle setzt er erst mit der Entladungserscheinung als Gasstrahl ein.

[2]) Dabei sowie auch bei den der Fig. 3 entsprechenden Versuchen mitunter beobachtete Phasenverschiebungen weisen denjenigen beim Abstoßungsstrahl gleiche Abhängigkeiten auf und lassen eine analoge Erklärung zu.

wurden ($E = 1{,}15$ kV). Das obere Kapillarwellensystem rührt folglich vom schwingenden Abstoßungsstrahl, das untere vom schwingenden Meniskus (Rückstrahl) her. Beide Systeme entsprechen der Frequenz $n = f$ und sind innerhalb der Meßgenauigkeit gleichphasig.

Aus diesen Beobachtungen ergeben sich nachstehende Schlußfolgerungen:

α) Der Rückstrahl ist im Wasser eine mit der Frequenz $n = f$ intermittierende Erscheinung. Seine Maxima stimmen einerseits mit den Spannungsmaximis, andererseits mit den Maximis des Abstoßungsstrahls überein.

β) Hebungen und Senkungen des an einer I-Elektrode haftenden Meniskus nach der Zurückdrängung der ursprünglichen Frequenz $n = 2f$ sind mit den Schwingungen des Rückstrahls identisch.

5. Zur Herstellung des *Spritzphänomens* sind die U-Elektroden geeignet ($l = 0{,}5$ bis $1{,}5$ mm). Man stellt die Elektrode zunächst so ein, daß ihre freie Länge oberhalb der Wasseroberfläche ungefähr zur Hälfte herausragt. Legt man nun eine Spannung von 2 bis 3 kV an, so gelingt es, durch geringe Betätigung des Getriebes der Elektrode eine günstige Lage zu geben, bei welcher aus der von dem Abstoßungsstrahl herrührenden meniskusartigen Hebung ein reichlicher Sprühregen von feinen elektrisch geladenen Wassertropfen einsetzt. Die Wassertropfen werden zur Zeit des *negativen* Spannungsmaximums herausgeschleudert und sind, solange es sich um kleinste Tröpfchen (Größenordnung 0,5 mm) handelt, stark *negativ* geladen. Bei Annäherung eines geriebenen Glasstabes werden sie kräftig angezogen und können einige Dezimeter weit geführt werden. Durch einen geriebenen Ebonitstab dagegen werden sie gleich nach ihrem Austritt in die Flüssigkeit zurückgetrieben oder wird bei weiterer Annäherung des Stabes *ihre Bildung ganz verhindert*.

Andererseits hängt die Größe der Tropfenladung in hohem Maße vom Tropfendurchmesser ab, und zwar nimmt sie mit wachsendem Durchmesser ab[1]). Erreicht der Tropfendurchmesser ungefähr 1 mm, so begegnet man neben schwach negativ geladenen auch neutralen Tropfen. Bei noch größeren Tropfen ($2r = 1{,}2$ mm), die dann überwiegend neutral sind, begegnet man dagegen neben schwach negativen auch solchen Tropfen, die schwache *positive* Ladung aufweisen.

Wenn auch schwieriger, gelingt es doch, auch aus dem Rückstrahl geladene Wassertropfen herauszubekommen. Legt man einer I-Elektrode bei

[1]) Die Tropfengröße kann durch geringe Änderungen der Eintauchtiefe geändert werden.

Eintauchtiefen von rund 5 mm eine Spannung von 3 bis 3,5 kV an, so beginnt aus der ungefähr 7 mm an der Elektrode entlang emporschießenden Flüssigkeitssäule, welche nach dem Gesagten mit dem Rückstrahl identisch ist, ein ziemlich ausgiebiger Tropfenregen während des negativen Spannungsmaximums herauszufliegen. Die Tropfen sind durchschnittlich größer als diejenigen aus dem Abstoßungsstrahl ($2r = 1$ mm) und sind meist neutral. Von den elektrisch geladenen aber weist eine überwiegende Mehrheit eine schwache bis mittelstarke negative Ladung auf, während solche mit schwacher positiver Ladung seltener vorkommen.

Das Vorkommen freier Ladungen im Spritzphänomen wird im folgenden als experimenteller Nachweis der Raumladungsbildung im unhomogenen Felde in der Umgebung der Drahtelektrode angesehen. Demnach sollte der Abstoßungsstrahl während der negativen Phase, wenigstens in der Nähe seines Entstehungsortes, einen ansehnlichen Überschuß an freien negativen Ionen enthalten. Obwohl der Nachweis freier Ladungen im Rückstrahl weniger einwandfrei erscheint, wird die gleiche Vorstellung auch auf den Rückstrahl ausgedehnt. Daraus ist dann weiter zu folgern, daß der Abstoßungsstrahl — mithin auch der Rückstrahl — während der negativen Phase durch die von der Drahtelektrode auf die mit der negativen Raumladung behafteten Schichten ausgeübte elektrostatische *Abstoßung* zustande kommen.

6. Raumladungsbildung und starkes Potentialgefälle in der Umgebung einer Punktelektrode sind nach Coehn und Schnurmann miteinander eng verknüpft, indem durch das letztere Ionenbeschleunigungen, welche die Hauptbedingung für das Zustandekommen einer Raumladung bilden, ermöglicht werden. Es war mithin angezeigt, einen näheren Aufschluß über den Potentialverlauf als Funktion der Entfernung (x) zu gewinnen. Die Untersuchung wurde in der zur Drahtelektrodenachse senkrechten Ebene mit Hilfe mikrometrisch verschiebbarer Sonden elektrometrisch durchgeführt. Die Sonden bestanden aus in Glas eingeschmolzenen Platindrahtstücken; ihre freie Länge variierte zwischen 0,5 und 1,5 mm. Der Abstoßungsstrahl, der bei kurzen Entfernungen aus der Sonde herausschießt, macht sie zu einer Art Tropfensonde.

Der typische Verlauf der Potentialkurven ist aus der Fig. 4 ersichtlich. Die Kurven werden in doppeltlogarithmischer Darstellung zu je zwei (drei) Geraden, welche sich unter sehr stumpfen Winkeln schneiden, gestreckt. Danach lassen sich die Potentialkurven stückweise durch parabolische Kurven darstellen. Nach einer endgültigen Reihe von Messungen, wobei die

Genauigkeit der Entfernungsmessung auf 0,01 ± 0,001 mm erhöht wurde, genügt die dem Intervall 0,01 bis etwa 0,3 mm entsprechende Kurve der Gleichung:

$$E = (E_0 - a) \cdot (10^3 x)^{-m}, \qquad (1)$$

wo E_0 die angelegte effektive Spannung in Volt, a eine Spannungsdifferenz der Größenordnung 100 Volt und x die Entfernung in Zentimeter bedeuten, während $m < 1$ ist. Einzelne Meßreihen stimmen damit mit einem mittleren Fehler von ± 1 überein.

Daraus ergibt sich für die effektive *Feldstärke* $F = |dE/dx|$ in demselben Bereich ein fast hyperbolischer Verlauf. Bei $E_0 = 1200$ Volt ergab die Berechnung für die niedrigste der Messung noch zugängliche Entfernung

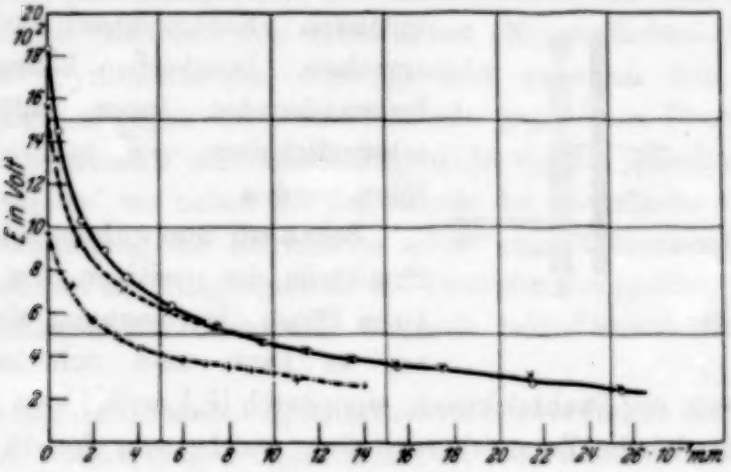


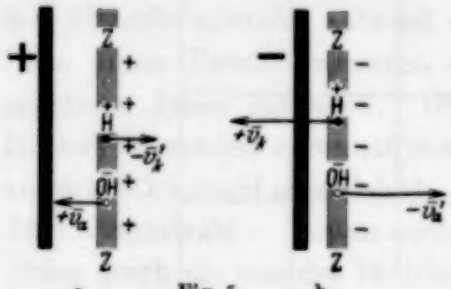
Fig. 4.

$x = 0{,}001$ cm den Wert $F = 1{,}6 \cdot 10^5$ Volt/cm, während eine Extrapolation für $x = 1 \cdot 10^{-4}$ cm $F = 2{,}3 \cdot 10^6$ Volt/cm lieferte. Der letztere Wert dürfte jedoch infolge einer Raumladungsrückwirkung um ungefähr 25% zu hoch sein.

7. Den im folgenden entwickelten Vorstellungen liegt die Voraussetzung zugrunde, daß die Größenordnung des Verhältnisses zwischen den Beweglichkeiten der positiven und der negativen Ionen auch bei den hier vorkommenden hohen Feldstärken unabhängig von dem absoluten Betrag der dabei erlangten Geschwindigkeiten erhalten bleibt.

Ein zur Drahtelektrode hinwanderndes Ion vollführt in einem der Gleichung (1) entsprechenden Feld eine im allgemeinen ungleichförmig beschleunigte Bewegung, sobald in jedem Punkt seiner Bahn die einer zurückgelegten Weglänge $s = v \cdot \tau$ [wo v die augenblickliche mittlere Ge-

schwindigkeit und τ die Anlaufzeit der Größenordnung $1 \cdot 10^{-14}$ sec[1]) bedeuten] entsprechende Zunahme der Feldstärke einen gewissen Grenzwert übersteigt. Unter ähnlichen Bedingungen wird die Bewegung eines fortwandernden Ions zu einer ungleichförmig verzögerten, mit dem Unterschied aber, daß das Ion dabei sehr bald eine konstante Wanderungsgeschwindigkeit erlangt. Unter solchen Bedingungen ist offenbar die augenblickliche Geschwindigkeit eines z. B. hinwandernden Ions von der vordem zurückgelegten Wegstrecke abhängig[2]). Folglich werden die gleichnamigen Ionen, welche in einem gegebenen Augenblick eine Niveaufläche passieren, im allgemeinen verschiedene Geschwindigkeiten haben. Man kann jedoch für die hinwandernden Ionen für jede Niveaufläche von einer mittleren, als am häufigsten vertretenen, Anionengeschwindigkeit $\bar{v}_a$ und ebenso von einer mittleren Kationengeschwindigkeit $\bar{v}_k$ sprechen. Desgleichen können für die fortwandernden Ionen mittlere Geschwindigkeiten $-\bar{v}'_a$ und $-\bar{v}'_k$ eingeführt werden.



a Fig. 5. b

Sehen wir nun während eines kurzen Bruchteils der positiven bzw. der negativen Phase die Spannung als konstant an, so kann man sich in gewisser Entfernung von der Drahtelektrode eine durch $|\bar{v}_a| = |\bar{v}'_k|$ bzw. $|\bar{v}_k| = |\bar{v}'_a|$ definierte zylindrische Zone (z) vorstellen, welche von den in entgegengesetzten Richtungen eilenden Anionen und Kationen mit gleichen absoluten Geschwindigkeiten durchsetzt wird (Fig. 5). In der Zone z stellt sich demnach eine relative Verarmung an Ionen ein. Die sie in der Richtung zur Drahtelektrode durchsetzenden Ionen werden an der letzteren neutralisiert; die fortwandernden dagegen, die bald konstante Geschwindigkeiten erlangen, werden außerhalb der Zone angehäuft und bilden dort eine Raumladung, welche mithin gleiches Vorzeichen wie die Drahtelektrode hat.

Hier kommen nun die Unterschiede der Beweglichkeiten der positiven und der negativen Ionen zum Ausdruck. Der Voraussetzung zufolge ist im Wasser $\bar{v}_k > \bar{v}_a$ und ebenso $|\bar{v}'_k| > |\bar{v}'_a|$ anzunehmen. Demzufolge

---

[1]) E. Hückel, ZS. f. Elektrochem. **34**, 546, 1928.

[2]) Bezüglich der von den hinwandernden Ionen während einer Phase erlangten Geschwindigkeiten können die Verhältnisse vielleicht denjenigen in den von Wideröe entwickelten Ionenbeschleunigungsröhren als gewissermaßen verwandt angesehen werden. R. Wideröe, Arch. f. Elektrot. **21**, 387, 1929; D. H. Sloan u. E. O. Lawrence, Phys. Rev. (2) **38**, 586 u. 2021, 1931.

erlangen die während der negativen Phase fortwandernden OH^--Ionen in geringeren Entfernungen konstante Geschwindigkeiten, als es bei den während der positiven Phase fortwandernden H^+-Ionen der Fall ist. Daraus und aus der obengenannten Beziehung $\bar{v}_k > \bar{v}_a$ ist zu folgern, daß einerseits die Zone z und die Raumladung während der negativen Phase näher an der Elektrode zur Ausbildung kommen (Fig. 5b), andererseits daß die Raumladung während der negativen Phase eine größere Dichte als während der positiven aufweisen soll. Folglich sollen die zwischen der Drahtelektrode und der Raumladung wirkenden Coulombschen Abstoßungskräfte während der negativen Phase weit stärker zum Ausdruck kommen.

Um das Bild zu vervollständigen und den Zusammenhang mit beiden Strahlenarten herzustellen, hat man anzunehmen, daß sich längs der zur Drahtelektrode konzentrisch orientierten Niveauflächen infolge einer allgemeinen Symmetrie ein Gleichgewicht zwischen den Abstoßungskräften und den gegen die Drahtelektrode gerichteten Druckkräften einstellt. Die Symmetrie und das Gleichgewicht werden jedoch erstens an der Elektrodenspitze, wo neben der am Rande der Stirnfläche stattfindenden größten Krümmung die Stirnfläche selbst eine Krümmung Null bietet, und zweitens an der Ausgangsstelle des Drahtstückes gestört. Hier nehmen die Abstoßungskräfte Oberhand, wodurch beide Strahlenarten zustande kommen.

Bezüglich der Ionenbeweglichkeiten stellen verdünnte NaOH-Lösungen einen dem Wasser entgegengesetzten Fall dar; d. h. in ihnen ist $\bar{v}_k < \bar{v}_a$ und $|\bar{v}'_k| < |\bar{v}'_a|$ anzunehmen. Folglich ist in den NaOH-Lösungen ein Überwiegen einer *positiven* Raumladung während der *positiven* Phase und gegenüber dem Wasser eine Umkehr aller damit zusammenhängenden Erscheinungen zu erwarten.

Das hier entwickelte Bild ist insoweit unvollständig, als es keine Aufklärung über das Auftreten der positiven, bei größeren Tropfen im Spritzphänomen vorkommenden Ladung gibt. Seine Abweichungen von den von Coehn und Schnurmann entwickelten Vorstellungen können wesentlich dahin zusammengefaßt werden, daß hier bezüglich der Raumladungsbildung den zur Elektrode hin beschleunigten Ionen eine sekundäre Rolle zukommt, als Raumladungsbildner dagegen die fortwandernden Ionen auftreten. Davon rührt das dem nach den Vorstellungen Coehn und Schnurmanns zu erwartenden entgegengesetzte Vorzeichen der Raumladung her, sowie auch das Auftreten der Abstoßungs- statt der Anziehungskräfte.

8. Aus dem Verlauf der negativen Schleife der in der Fig. 6 abgebildeten Stromkurve ist ein Verschwinden der Raumladung mit dem Zusammen-

fallen des elektrischen Feldes zu folgern. Damit wird — allerdings in einer etwas abgeänderten Weise — auch eine bis zu hohen magnetischen Feldstärken verfolgte magnetische Unablenkbarkeit des Abstoßungsstrahls erklärt. Andererseits übt die einmal ausgebildete Raumladung auf die zur Drahtelektrode hinwandernden Ionen elektrostatische Bremskräfte aus, welche während der negativen Phase infolge der dabei herrschenden größeren Raumladungsdichte stärker zum Ausdruck kommen sollen. Daraus ergibt sich dann eine unsymmetrische Verzerrung der Stromkurve, was sich als eine Gleichrichtung offenbart, die im Wasser erwartungsgemäß einen solchen Sinn aufweist, daß die positive Phase (Drahtelektrode als Anode) stärker durchgelassen wird.

Die Art der Verzerrung ist aus der Fig. 6 ersichtlich; die Stromkurve ist aus einer aufgenommenen Lissajousschen Figur entwickelt worden, welche einem der höchsten beobachteten Werte der Gleichrichtung entsprach ($g = 19{,}5\,\%$, $E_0 = 1{,}8$ kV, L-Elektrode $l = 0{,}5$ mm). Die der Amplitude der positiven Phase entsprechende Sinuslinie ist gestrichelt eingezeichnet. Als Maß der Gleichrichtung wurde das Verhältnis (g) der von einem Drehspulinstrument angezeigten Stromstärke gegen die von einem Vakuumthermokreuz und Galvanometer angezeigte Stromstärke in Prozenten der letzteren angenommen. Die g-Werte nehmen im Wasser im allgemeinen anfangs steil mit der Spannung zu, um allmählich einen Sättigungswert zu erreichen. Der Sättigungswert nimmt mit wachsender Elektrodenlänge ab, was damit in Zusammenhang steht, daß mit wachsender Elektrodenlänge die Feldstärke abnimmt. Die Kurve g in der Fig. 7 stellt den Verlauf der Gleichrichtung mit der Spannung in einer $9{,}9 \cdot 10^{-5}$ norm. KCl-Lösung dar (L-Elektrode $l = 0{,}45$ mm).

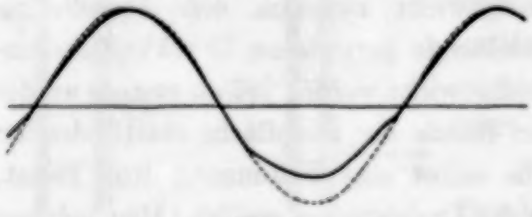


Fig. 6.

Wie nach dem in der Ziffer 7 Gesagten zu erwarten ist, sinkt die Gleichrichtung in KCl-Lösungen, wo es sich um Ionen praktisch gleicher Beweglichkeiten handelt, mit der Zunahme der Konzentration in dem Maße, wie die Eigenionen des Wassers in der Stromleitung durch die Ionen K^+ und Cl^- ersetzt werden. So gingen die Sättigungswerte von $g = 17\,\%$ (im Wasser) auf $g = 4\,\%$ in einer $3{,}85 \cdot 10^{-4}$ norm., und auf $g = 3\,\%$ in einer $4{,}76 \cdot 10^{-4}$ norm. Lösung herab. In NaOH-Lösungen dagegen fallen die g-Werte nicht nur rascher, sondern es kommt schon bei geringen Konzentrationen ($> 2 \cdot 10^{-4}$ norm.) die zu erwartende Umkehr des Sinns der

Gleichrichtung zustande, wobei die negative Phase stärker durchgelassen wird. Die g-Kurven weisen dabei ein dem Wasser analoges Verhalten auf, indem sie mit wachsender Spannung in negativer Richtung zunehmen.

Parallel damit schreiten auch Änderungen in den übrigen durch Raumladung bedingten Erscheinungen fort. Bezüglich der Zurückdrängung der Wellenfrequenz $n = 2f$ bewirken fremde Ionen eine mit ihrer Konzentration zunehmende Verlagerung nach höheren Spannungswerten. So trat an einer I-Elektrode ($h = 1$ mm) in einer rund $3 \cdot 10^{-4}$ norm. KCl-Lösung ein durch Ungleichheit der Wellenzüge eben noch angezeigter Beginn der Zurückdrängung erst bei 1200 Volt auf. Das gleiche findet auch in sehr verdünnten NaOH-Lösungen statt. Bei etwas größeren Konzentrationen ($>1{,}5 \cdot 10^{-4}$ norm.) dagegen kommt in NaOH-Lösungen zwar die Schwingungsfrequenz des Meniskus $n = f$ bei verhältnismäßig hohen Spannungswerten (etwa 1,5 kV) deutlich zum Vorschein; die Hebungen erfolgen aber dabei während der *positiven* Phase. Was endlich die zwei Strahlenarten (die hier als Gasstrahlen auftreten) anbetrifft, so geht ihre Wucht mit wachsender Konzentration in beiden Lösungen stark zurück. Schließlich erfolgen in $9{,}1 \cdot 10^{-4}$ norm. NaOH-Lösungen die Maxima der dem Abstoßungsstrahl an der Flüssigkeitsoberfläche entsprechenden Erhebung während der positiven Phase.

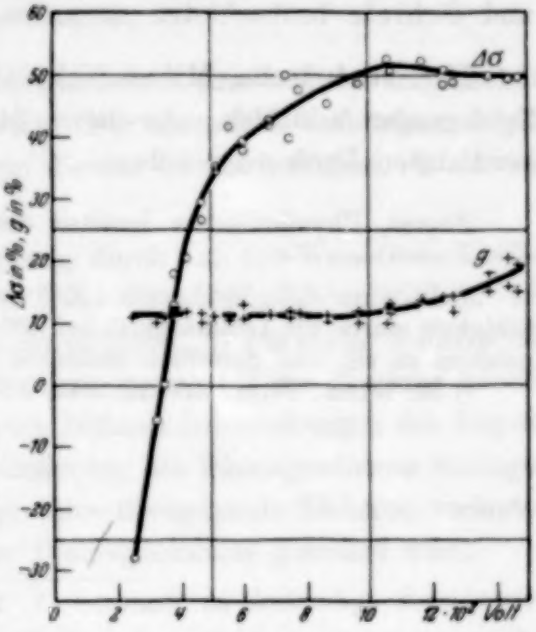


Fig. 7.

9. Der an den Drahtelektroden gleichzeitig beobachtete *Feldstärkeeffekt* der Leitfähigkeit, welcher eingangs erwähnt wurde, besteht darin, daß die auf 18° C reduzierte Leitfähigkeit der Flüssigkeitszelle $\sigma = i/E_0$, wo i die auf 18° C reduzierte bei der Spannung E_0 beobachtete Stromstärke bedeutet, mit der Spannung zunimmt. Legt man dabei die bei einem gewissen Spannungswert beobachtete Leitfähigkeit als Bezugsleitfähigkeit zugrunde und drückt die anderen Spannungswerten entsprechenden Leitfähigkeitszunahmen in Prozenten der Bezugsleitfähigkeit aus, so erhält man $\Delta\sigma$-Kurven, deren typischer Verlauf durch die $\Delta\sigma$-Kurve in der Fig. 7 dar-

gestellt ist[1]). Daß es sich dabei tatsächlich um einen Feldstärkeeffekt handelt, geht daraus hervor, daß sowohl der Sättigungswert als auch die Steilheit der Kurve mit zunehmender Länge der Drahtelektrode rasch abnehmen. Wie aus der Figur ersichtlich ist, übertrifft dieser Effekt den Wieneffekt in 1·1wertigen Elektrolyten um mehr als eine Zehnerpotenz. Da er im reinen Wasser am stärksten auftritt, ist er vermutlich auf eine unter hohen Feldstärken stattfindende Vermehrung der Ionisation des Wassers zurückzuführen. Diesbezüglich dürfte er folglich dem von Wien und Schiele beobachteten anomalen Wieneffekt[2]) näherkommen.

Herr stud. techn. Milan Nikolić war mir bei der Anfertigung der Zeichnungen behilflich. An dieser Stelle möchte ich ihm dafür meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Zagreb, Physikalisches Institut der Universität.

---

[1]) In einer $9{,}9 \cdot 10^{-5}$ norm. KCl-Lösung aufgenommen; als Bezugsleitfähigkeit wurde die Leitfähigkeit bei 350 Volt gewählt. Die Kurven g und $\Delta\sigma$ gehören zu ein und derselben Meßreihe (L-Elektrode, $l = 0{,}45$ mm).

[2]) M. Wien, Phys. ZS. **32**, 545, 1931.

Das Gesetz der Additivität für den Diamagnetismus.

Von **D. P. Ray-Chaudhuri** in Calcutta (Indien).

(Eingegangen am 9. Mai 1932.)

Das Gesetz der Additivität für den Diamagnetismus wird an einer Reihe hydratisierter Salze mit dem Ergebnis geprüft, daß eine Abweichung von diesem Gesetz gefunden wird, die der Hydratationswärme der untersuchten Substanzen proportional ist.

Man nimmt an, daß der Diamagnetismus eine additive Eigenschaft der Atome ist, wie einige andere auch. Für chemische Verbindungen gibt es Faktoren, die Abweichungen von diesem Gesetz bedingen. Sie lassen sich folgendermaßen einteilen:

1. Die Art der Bindung: a) Bindung durch van der Waalssche Kräfte, bei denen die Elektronen in ungeänderten Quantenzuständen bleiben. Mit solchen Fällen werden wir uns hier beschäftigen. b) Die ideale homöopolare Bindung. Abgesehen von der Flächenänderung bei der Bindung können bei den um zwei Kerne verlaufenden Bahnen Schwankungen des Impulsmomentes auftreten, die eine Verminderung des Diamagnetismus bedingen. c) Die ideale heteropolare Bindung. Das übergehende Elektron verändert seine Quantenzahlen, wodurch der Diamagnetismus geändert wird.

2. Das Vorhandensein freier Elektronen in leitenden Substanzen. Diese haben sowohl einen diamagnetischen als auch einen paramagnetischen Effekt, von denen der letztere überwiegt.

Diese störenden Faktoren treten bei Mischungen nicht auf, bei denen also das Gesetz genauer gelten sollte. Die Arbeiten einer Reihe von Forschern zeigen, daß das gilt, solange nicht assoziative Kräfte störend auftreten.

In dieser Arbeit wird das Gesetz für eine Anzahl kristallinischer hydratisierter Salze geprüft, wobei als Bestandteile das reine Salz und Wasser angesehen werden. Die beiden Molekülarten werden durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten, und sie wirken beide auf die Elektronen des anderen, indem sie auf deren Bewegung einen zusätzlichen Zwang ausüben. Als Endergebnis findet sich ein Verlust an Diamagnetismus, dessen Größe von verschiedenen Faktoren abhängig ist:

1. Der Anzahl Wassermoleküle pro Molekül des reinen Salzes.
2. Den Kristallstrukturen der betreffenden Substanzen.
3. Der assoziierenden Kraft der Wassermoleküle.
4. Der Ladungsverteilung in den Molekülen.

Wir sind nicht in der Lage, genau den Einfluß abschätzen zu können, den verschiedene Kristallformen auf den Diamagnetismus ausüben, noch haben wir eine bestimmte Kenntnis der Ladungsverteilung in einem kompliziert gebauten Molekül, wie den hier untersuchten Salzen. 1. und 3. werden zusammen durch die Hydratationswärme gemessen. Die Messungsergebnisse zeigen, daß die Abweichungen vom Gesetz der Additivität größer sind als bei den Mischungen und bestätigen die allgemeine Erwartung, daß für größere Werte der Hydratationswärme diese Abweichungen größer werden.

Die Untersuchungen wurden an den pulverisierten Salzen vorgenommen. Die diamagnetische Suszeptibilität wurde nach der üblichen Methode mit einer Curie-Cheneveauschen Waage gemessen. Die Eichung geschah mit Leitfähigkeitswasser, dessen Suszeptibilität zu $-0{,}72 \cdot 10^{-6}$ angenommen wurde. Die Stoffe waren größtenteils Merckscbe Präparate. Um die Zusammensetzung der hydratisierten Salze sicherzustellen, wurden sie in destilliertem Wasser gelöst und dann langsam auskristallisiert. Alle Proben wurden der Rhodanidprobe auf Eisen unterworfen, ehe sie auf die Waage gebracht wurden.

Im ersten Teil der folgenden Tabelle sind die auf diese Weise gefundenen Ergebnisse zusammengestellt, während der zweite Teil die Ergebnisse für schon von anderen Autoren untersuchte Salze nach der letzten Auflage der Landolt-Börnsteinschen Tabellen bringt. Die thermischen Daten stammen aus der „Anorganischen Chemie" von Mellor. Man sieht aus der Tabelle, daß für die Mehrzahl der Salze die Hydratationswärme in der Nähe von 20 cal liegt, und für diese liegt der beobachtete Wert für die diamagnetische Suszeptibilität des hydratisierten Salzes etwa 20% tiefer als der aus dem wasserfreien Salze berechnete Wert. Für $3\,CdSO_4$, $8\,H_2O$ und $BaCl_2$, $2\,H_2O$ ist die Hydratationswärme klein, und berechneter und beobachteter Wert unterscheiden sich hier nur wenig. Für einige Hydrate ist die Zusammensetzung nicht sicher; dafür ist Na_2SO_4, $10\,H_2O$ ein Beispiel. Im zweiten Teil scheinen die Ergebnisse für Magnesium- und Calciumsulfat zweifelhaft zu sein. Beim letzteren scheint die Suszeptibilität des wasserfreien Salzes größer zu sein als die des Hydrats. Der Unterschied von 20% widerspricht ebenfalls unserem Schluß.

Die Proben 7, 8 und 9 im ersten Teil der Tabelle sind insofern bemerkenswert, als hier beobachteter und berechneter Wert praktisch zusammenfallen. Thermische Daten fehlen, nach unseren magnetischen Daten sollte die Bildungswärme klein sein. Daß das wirklich der Fall ist, geht aus der Leichtigkeit hervor, mit der diese Verbindungen sich zersetzen.

Probe 9 unterscheidet sich dadurch von den übrigen, daß es sich hier um eine kovalente Koordinationsbindung handelt.

Tabelle 1.

Verbindung	Diamagnetische Suszeptibilität $\cdot(-1\cdot10^6)$ (beobachtet)	Diamagnetische Suszeptibilität $\cdot(-1\cdot10^6)$ (berechnet)	Hydratationswärme cal	Differenz zwischen beobachtetem und berechnetem Wert
	1. Teil			
1. $ZnSO_4$	0,32			
$ZnSO_4,7H_2O$	0,45	0,50	22,7	10 %
2. $CdSO_4$	0,22			
$3CdSO_4,8H_2O$	0,27	0,30	8,1	9 %
3. $MgSO_4$	0,37			
$MgSO_4,7H_2O$	0,43	0,54	21,8	20 %
4. Na_2SO_4	0,27			
$Na_2SO_4,10H_2O$	0,37	0,52	19,2	30 %
5. $BaCl_2$	0,33			
$BaCl_2,2H_2O$	0,39	0,39	7,0	0 %
6. $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$	0,46	0,54	—	15 %
$Al_2(SO_4)_3,9H_2O$	0,36			
7. $Al_2(SO_4)_3,K_2SO_4,24H_2O$	0,53	0,53	—	0 %
$Al_2(SO_4)_3,K_2SO_4$	0,37			
8. K_2SO_4	0,36			
$K_2SO_4,Al_2(SO_4)_3$ (entwässerter Alaun)	0,36	0,36	—	0 %
9. $Zn(CNS)_2$	0,49			
C_6H_5N	0,62			
$Zn(CNS)_2,C_6H_5N$	0,53	0,53	—	0 %
	2. Teil			
1. $MgCl_2$	0,46			
$MgCl_2,6H_2O$	0,45	0,60	33	25 % Zersetzt sich bei der Entwässerung
2. $MgSO_4$	0,37			
$MgSO_4,7H_2O$	0,36	0,54	21,8	33 %
3. $BeSO_4$	0,36			
$BeSO_4,4H_2O$	0,40	0,50	—	20 %
4. $CaSO_4$	0,38(?)			
$CaSO_4,2H_2O$	0,36	0,45	9,3	20 %
5. $CaCl_2$	0,39			
$CaCl_2,6H_2O$	0,43	0,55	21,7	22 %
6. Na_2CO_3	0,19(?)			
$Na_2CO_3,10H_2O$	0,46	0,52	21,8	12 %

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß wir diese Beziehung zwischen Bildungswärme und Abweichung vom Gesetz der Additivität nur so lange erwarten dürfen, als die Komponenten durch Polarisationskräfte, seien es „statische" oder „dynamische", zusammengehalten werden. Homöopolare und Ionenbindungen gehören nicht in diesen Zusammenhang. Das fruchtbarste Gebiet zur Prüfung sind die flüssigen Mischungen, in denen eine oder beide Komponenten permanente Dipole besitzen. Zwar gibt es für viele solcher Mischungen magnetische Beobachtungen, es fehlen aber die entsprechenden thermischen Daten.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. D. M. Bose meinen herzlichsten Dank für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit sagen.

Calcutta, Ghosh Physical Laboratory, University College of Science.

Bemerkung zum Artikel von Herrn v. Hippel „Elektrische Festigkeit und Kristallbau".

Von **Alexander Walther** in Leningrad.

(Eingegangen am 11. Mai 1932.)

In einer Reihe von Artikeln[1]) entwickelt Herr v. Hippel eine sehr interessante Theorie des Durchschlags von Kristallen. In seiner letzten Arbeit sucht Herr v. Hippel seine Ansicht experimentell zu prüfen. Da in dieser Arbeit die Absichten des Verfassers bestritten werden, und außerdem der experimentelle Teil der Arbeit großes Bedenken erregt, fühlt sich der Verfasser gezwungen, ihr gegenüber Stellung zu nehmen. Eine ausführliche Kritik der Versuche von Herrn v. Hippel wird in der Zeitschr. f. Phys. der Sowjetunion erscheinen, hier seien nur die wichtigsten Tatsachen erwähnt.

1. Herr v. Hippel meint, daß der Randeffekt durch die Anwendung eines halbleitenden Mediums nicht deshalb geschwächt wird, weil die Randentladungen unterdrückt werden, wie es der Verfasser glaubt, sondern daß gerade das Sprühen an den Rändern der Elektroden den Randeffekt vermindert, die Leitfähigkeit des Mediums aber nur dafür sorgt, daß sich keine Sprühäste bilden, die als Nadeln wirkend, einen frühzeitigen Durchschlag herbeiführen können. Die Annahme Herrn v. Hippels dürfte nur für ein gasförmiges Medium zutreffen. In dem Fall, wo der Randeffekt durch Anwendung eines reinen halbleitenden flüssigen Mediums geschwächt wird, wird diese Annahme eindeutig dadurch widerlegt, daß bis zum Durchschlag überhaupt keine Entladungen bemerkt wurden[2]).

2. Weder durch die Verwendung von Druckgas noch Wachs läßt sich im Fall eines plattenförmigen Prüflings ein vollkommen homogenes elektrisches Feld schaffen. Am günstigsten liegen freilich die Verhältnisse bei langsam gesteigerter Gleichspannung, bei der Herr v. Hippel seine Messungen ausführte. Unter diesen Bedingungen näherte sich das Feld dem homogenen. Daß aber bei dem Versuch von Herrn v. Hippel ein vollkommen homogenes elektrisches Feld nicht erreicht wurde, zeigen die zu niedrigen Werte der Durchschlagsfeldstärke des Steinsalzes ($1{,}5 \cdot 10^6$ Volt/cm). Durch äußerst sorgfältig ausgeführte Versuche ist es B. Kurtschatoff[3]) gelungen, zu zeigen, daß die Durchschlagfeldstärke des natürlichen Steinsalzes

---

[1]) A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **67**, 707, 1931; **68**, 309, 1031; **75**, 145, 1932.
[2]) Vgl. L. Inge u. B. Wul, Arch. f. Elektrot. **25**, 597, 1931.
[3]) B. Kurtschatoff, Westnik Elektrotechniki 1930 (russisch).

jedenfalls nicht niedriger liegt als $2{,}0 \cdot 10^6$ Volt/cm. Zu demselben Wert ist auch der Verfasser gekommen[1]).

3. Bei der von Herrn v. Hippel angewandten Meßanordnung hängt das Maß, in dem der Randeffekt geschwächt wird, von dem Verhältnis der Leitfähigkeiten und der Dielektrizitätskonstanten des Mediums und des Prüflings ab. Da diese beiden Größen bei dem Medium (Bickenwachs) bei allen Versuchen dieselben blieben, bei dem Prüfling (Kristall) beim Übergang zu jedem neuen Stoff sich unbedingt änderten, so konnte eine systematische Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Kristallart dadurch vorgetäuscht sein, daß bei den verschiedenen Kristallen der Randeffekt in verschiedenem Maße geschwächt war.

4. Im Falle von Gleichspannung kann das elektrische Feld im Kristall wegen der auftretenden Polarisationserscheinungen keineswegs als homogen aufgefaßt werden. Die Feldstärke ist an den Elektroden stark erhöht. Da diese Feldverzerrung von der Art der Ionen abhängt und folglich für verschiedene Kristalle verschieden sein konnte, so konnte daraus eine fiktive Abhängigkeit der elektrischen Festigkeit von der Art des Kristalls entstehen.

5. Bei einigen Kristallen, besonders denjenigen, die eine geringe elektrische Festigkeit haben, dürfte vielleicht ein Wärmedurchschlag möglich sein.

Aus allen oben erwähnten Gründen sieht sich der Verfasser gezwungen, die Resultate der Messungen von Herrn v. Hippel als wenig überzeugend zu bezeichnen.

Leningrad, Elektro-Physikalisches Institut Isolationssektor, Mai 1932.

---

[1]) L. Inge u. A. Walther, ZS. f. Phys. **71**, 67, 1931.

Entgegnung auf die vorstehende Bemerkung von Herrn Walther.

Von **A. v. Hippel** in Göttingen.

(Eingegangen am 17. Juni 1932.)

Fußend auf Joffés Annahme, daß die Bildung einer Art Towsendlawine für den elektrischen Durchschlag fester Körper wesentlich sei, habe ich eine Reihe Überlegungen angestellt und experimentell begründet, die sich von den Auffassungen und Resultaten der Joffé'schen Schule entfernen. Ich habe den Wunsch, die Differenzen der Ansichten demnächst in größerem Zusammenhang zu diskutieren. Die vorstehende Bemerkung des Herrn Walther macht eine kurze, sofortige Entgegnung notwendig. Ich glaube zeigen zu können, daß die Einwände gegen meine Experimente nicht berechtigt sind und kann mich dabei zum großen Teil sogar auf Material stützen, das die russischen Forscher selbst zur Klärung der Durchschlagsfrage beigebracht haben. Die Gliederung meiner Entgegnung folgt der von Herrn Walther gewählten.

1. Um die inhomogenen Felder an den Elektrodenberandungen zu beseitigen, bettet Herr Walther Isolator und Elektroden in ein halbleitendes Medium (Xylol + 12% Aceton, $\varrho = 0{,}9 \cdot 10^8\,\Omega$). Er erzielt damit Durchbruchsfeldstärken z. B. für Steinsalz bis $5 \cdot 10^5$ Volt$_{eff.}$/cm. Diese Werte müssen Herrn Walther selbst viel zu klein erscheinen nach seiner Forderung unter Punkt 2, daß $2 \cdot 10^6$ Volt/cm die Durchbruchsfeldstärke des NaCl sei. Der Randeffekt ist also nur geschwächt, nicht beseitigt worden. Immerhin erhebt sich die Frage, wie durch ein halbleitendes Medium eine solche Schwächung bewirkt werden kann.

Herr Walther macht[1]) die Leitfähigkeit des Mediums direkt dafür verantwortlich in dem Sinne, daß sie eine Aufladung der Oberfläche des Isolators im Ladungssinn der anliegenden Elektrode bewirkt; das Einbettungsmedium spielt die Rolle eines metallischen Widerstandes. Der Verfasser kann sich bei dieser Wirksamkeit des Halbleiters nichts denken. Es handelt sich um eine Ionenleitfähigkeit in einem relativ schlecht leitenden Medium, entsprechend muß der Stromtransport ungleichnamige Ionen um die Elektroden häufen und im ersten Stadium dadurch die Feldverzerrung in ihrer Nachbarschaft noch steigern.

---

[1]) N. Semenoff u. A. Walther, Die physik. Grundlagen d. el. Festigkeitslehre. S. 124. Berlin, Julius Springer, 1928.

Schon in meiner ersten Arbeit[1]) habe ich auf Grund von Experimenten die Überzeugung ausgesprochen, daß die bei den meisten Isoliermaterialien bisher beobachteten zu geringen Festigkeitswerte durch Randentladungen verschuldet werden, welche die geometrisch gegebene homogene Elektrodenanordnung in eine inhomogene: Spitze gegen Platte, zu verzerren suchen. Diese Anschauung ist durch die von Herrn Walther angeführte Arbeit von Inge und Wul[2]) geradezu wörtlich bestätigt worden. Auf halbleitende Medien angewandt würde sie besagen: Hat der Spannungsgradient an den Elektroden die dielektrische Festigkeit des Einbettungsmediums erreicht, so beginnen Sprühentladungen. Die Ionenleitfähigkeit sorgt dafür, die durch die Entladung sich bildenden positiven Raumladungsäste so frühzeitig wieder abzubauen, daß eine makroskopische und damit gefährlich werdende Ausbildung von Randentladungen verhindert wird. Der Durchbruch verschiebt sich so nach höheren Spannungen, bei denen die Randentladungen nicht mehr aufzuhalten sind. In direktem Anschluß an diese setzt dann der Durchschlag durch den Isolator ein, falls die Elektrodenspannung die Durchbruchsfeldstärke des Isolators für das verzerrte Feld überschritten hat. Ich möchte glauben, daß Inge und Wul bei den halbleitenden Medien nur dieses letzte Stadium beobachtet haben. Es wird von uns versucht werden, auch für diesen Fall die Vorstadien festzustellen.

2. Herr Walther glaubt, in dem Durchschlagsverfahren des Verfassers sei ein homogenes Feld noch nicht erreicht worden, da die wahre Durchbruchsfeldstärke des NaCl 2 bis $2{,}1 \cdot 10^6$ Volt/cm betrage. Er weist dabei auf eine Arbeit von Kurtschatoff hin, die nur russisch erschienen und mir daher leider nicht zugänglich ist, und auf eine eigene Arbeit. In dieser wird folgendes Verfahren eingeschlagen[3]): In den Steinsalzkristall ist ein Loch von 1 mm Durchmesser und 10 bis 15 mm Tiefe gebohrt; es wird mit Salzlösung am unteren Ende halbrund poliert und als Elektrode mit ungesättigter Salzlösung oder Stanniol ausgefüllt. Die Methode von Kurtschatoff ist nach Angabe an gleicher Stelle: Dauerndes Auflösen des Kristalls während des Durchschlagsprozesses, um Oberflächenrisse zu beseitigen.

Ich vermag nicht anzuerkennen, daß diese Verfahren geeignet sind, die elektrische Festigkeit des normalen Steinsalz-Einkristalls festzustellen. Man weiß aus den Untersuchungen der mechanischen Festigkeit des NaCl, daß Wasser anscheinend weitgehend die Gleitebenen zu blockieren vermag.

---

[1]) A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **67**, 714, 1931.
[2]) L. Inge u. B. Wul, Arch. f. Elektrot. **25**, 605, 1931.
[3]) L. Inge u. A. Walther, ZS. f. Phys. **71**, 638, 1931.

Man wird bei den elektrischen Untersuchungen wegen der hohen Dielektrizitätskonstante des Wassers noch viel weniger vor Komplikationen durch eindringendes Wasser sicher sein. Es müßten also erst Kurven publiziert sein, die den linearen Zusammenhang zwischen Durchschlagsspannung und Dicke nach diesem Verfahren feststellen, es müßte erst der Einfluß des Wassers messend verfolgt werden, ehe man dem Wert 2 bis $2{,}1 \cdot 10^6$ Volt/cm Beweiskraft zusprechen kann. — Im übrigen mißt Herr Walther selbst nach diesem Verfahren $1{,}88 \cdot 10^6$ Volt/cm und rundet auf den Wert von Kurtschatoff auf.

Vom Verfasser sind ausführliche Meßreihen angegeben worden, die eine eindeutige Durchbruchsfeldstärke des NaCl von $1{,}5 \pm 0{,}1 \cdot 10^6$ Volt/cm ergeben. Von Joffé sind ganz kürzlich nach einem anderen Verfahren entsprechende Meßreihen publiziert worden[1]), die — wenn man die Fehlergrenzen der graphischen Darstellung entnimmt und dabei ganz außenliegende Streupunkte unberücksichtigt läßt — $1{,}4 \pm 0{,}2 \cdot 10^6$ Volt/cm ergeben. Man kann sich wohl keine bessere Übereinstimmung wünschen!

3. Es ist dem Verfasser gelungen, an der Reihe der Alkalihalogenide eine Anzahl Gesetzmäßigkeiten für den elektrischen Durchschlag abzuleiten. Diese Gesetzmäßigkeiten sind experimentell doppelt gesichert: in der Richtungsorientierung der Entladungsbahnen und in der Höhe der Durchbruchsfeldstärken. — Herr Walther läßt die erste Seite der Ergebnisse völlig außer Betracht, obwohl sie die zweite noch einmal unabhängig stützt. — Gegenüber den einleitenden Worten von Herrn Walther mag an dieser Stelle die Bemerkung erlaubt sein, daß in allen dort genannten Arbeiten des Verfassers, nicht nur in der letzten, die Vorstellungen aus neu gefundenen experimentellen Tatsachen erwachsen. Herr Walther hat einmal Einwendungen gegen die dort aufgestellten Richtungsgesetze erhoben[2]). Diese sind widerlegt[3]), neue bisher nicht gemacht worden.

Nach Ansicht von Herrn Walther sollen die jetzt gefundenen Gesetzmäßigkeiten der Durchbruchsfeldstärken dadurch vorgetäuscht sein, daß für den Randeffekt, nicht aber für den Kristall selber diese Gesetze gelten. Ich möchte darauf aufmerksam machen, daß die Dielektrizitätskonstante dann genau den umgekehrten Gang in den Durchschlagswerten hervorrufen würde, soweit sie überhaupt einen systematischen Gang zeigt. Wie weiter in meiner Arbeit ausgeführt, ließ mikroskopische Kontrolle jederzeit erkennen, ob ein Randdurchschlag vorlag. Es gelang durch das Verfahren

[1]) A. Joffé, Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 157—158, 1932.
[2]) L. Inge u. A. Walther, l. c.
[3]) A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **75**, 151, 1932.

des Verfassers, für die verwendeten Isolatordicken und Kristalle den Randeffekt überhaupt zu unterdrücken, indem der Umweg durch das Einbettungsmedium dielektrisch fester gestaltet wurde als der kurze Durchschlagsweg durch den Isolator.

4. Die Alkalihalogenide, vor allem synthetisch hergestellt, gehören nach allen bisher vorliegenden Messungen in keiner Weise zu Kristallgruppen, die starke Polarisationserscheinungen zeigen. Entsprechend ist dieser Einwand von Herrn Walther abzulehnen. Bei Quarz, Calcit, Beryll usw. hat der Verfasser starke Polarisationswirkungen festgestellt; entsprechend sind die auf solche Stoffe bezüglichen Daten vorerst nicht publiziert worden.

5. Daß ein Wärmedurchschlag vorliegen könnte, ist ebenfalls abzulehnen. Die Wärmeleitfähigkeiten der Alkalihalogenide sind besonders gut, die benutzten Schichten waren nur zehntel Millimeter dick, entsprechend die Kühlung durch die Elektroden gut. Im übrigen wird der Verfasser demnächst ausführlicher auf den inneren Zusammenhang zwischen diesen beiden Durchschlagsarten zurückkommen.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität, 16. Juni 1932.

Zur Kinetik von Kristallisationsvorgängen.

Von **Frhrn. v. Göler** in Berlin und **G. Sachs** in Frankfurt a. M.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juni 1932.)

Ableitung einer Gleichung für die Kinetik eines durch Keimbildung und Kristallwachstum bestimmten Kristallisationsvorgangs. — Korngrößenverteilung. — Vergleich mit Erfahrung.

Über den Ablauf des Kristallisationsvorgangs beim Erstarren hat Tammann folgende Vorstellung entwickelt: In der Schmelze entstehen nach statistischen Gesetzen Kristallkeime, deren Anzahl unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen im Mittel dem betrachteten Volumenanteil und Zeitintervall proportional ist. Jeder dieser Keime wächst vom Augenblick der Entstehung an mit konstanter linearer Wachstumsgeschwindigkeit in das umgebende Material hinein, bis das ganze Volumen kristallisiert ist. Diese Anschauung stützt sich auf Versuche an organischen Stoffen, bei denen die Keimbildung und das Kristallwachstum bei verschiedenen Unterkühlungstemperaturen unmittelbar beobachtet werden kann[1]). Auch bei Metallen liegen anscheinend[2]) gleichartige Verhältnisse vor. Eine offene Frage ist es jedoch, ob die Keimbildungsgeschwindigkeit und die Wachstumsgeschwindigkeit wirklich während des Kristallisationsvorgangs konstant bleiben[3]).

Der gleiche Grundmechanismus ist auch bei anderen Kristallisationsvorgängen beobachtet worden. Karnop und Sachs[4]) haben die Keimbildung und das Kristallwachstum im Falle der Rekristallisation verfolgt; auch für die Kristallisation von Gläsern scheint diese einfache Vorstellung zutreffend zu sein. Umwandlungsvorgänge in Metallen und Legierungen laufen dagegen vielfach nach ganz andersartigen Gesetzen ab[5]).

---

[1]) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903.

[2]) A. Lange, ZS. f. Metallkde. **25**, 165—171, 1931.

[3]) H. Möller, Dissertation Greifswald 1924.

[4]) R. Karnop u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **60**, 464—480, 1930. Dort ist auch ein Versuch gemacht worden, das Problem rechnerisch zu behandeln. In der vorliegenden Arbeit ist diese Rechnung berichtigt und weiter durchgeführt worden. Ferner haben H. Elsner v. Gronow u. W. Weyl (ZS. f. anorg. Chem. **206**, 224—226, 1932) versucht, den Kristallisationsvorgang mit Hilfe einer Überschlagsrechnung zu erfassen, die aber nur eine für das Anfangsstadium zutreffende Näherungslösung ergibt.

[5]) Vgl. G. Sachs, Ergebn. d. techn. Röntgenkunde **2**, 251—261, 1931; Vortrag Dtsche. Ges. f. Metallkunde 25. Juni 1932.

Die Kristallisation durch Keimbildung und Kristallwachstum erlaubt unter der Voraussetzung konstanter Keimbildungszahl und Wachstumsgeschwindigkeit eine mathematische Behandlung.

Das Volumen φ eines einzelnen zur Zeit τ entstandenen Kristallkernes beträgt zur Zeit t:

$$\varphi = 8\,w^3\,(t-\tau)^3. \tag{1}$$

Dabei nehmen wir an, daß der Kristallkern ein Würfel sei, dessen sechs Flächen mit der gleichen Geschwindigkeit w vorwärtsschreiten. Für kugelförmiges Wachstum wäre statt $8\,w^3$ einzusetzen $\frac{4\pi}{3}\,w^3$. Für nicht kubische Kristalle wäre irgendein Mittelwert der Wachstumsgeschwindigkeiten auf den verschiedenen Kristallflächen zu bilden.

Es sei ferner $u\,(\tau)$ der zu irgendeinem Zeitpunkt noch nicht kristallisierte Bruchteil der Volumeneinheit. In $u\,(\tau)$ entstehen zur Zeit τ dN Kristallkörner, wobei:

$$dN = c \cdot u\,(\tau) \cdot d\tau. \tag{2}$$

Diese haben zur Zeit t nach Gleichung (1) insgesamt das Volumen:

$$c \cdot u\,(\tau) \cdot d\tau \cdot 8\,w^3 \cdot (t-\tau)^3. \tag{3}$$

Das auf die Volumeneinheit bezogene, insgesamt kristallisierte Volumen $1 - u\,(t)$ zur Zeit t erhält man, indem man (3) über alle Zeiten zwischen Null und t integriert. Die Integralgleichung des Kristallisationsproblems lautet also:

$$u\,(t) = 1 - 8\,cw^3 \int_0^t u\,(\tau)\,(t-\tau)^3\,d\,\tau. \tag{4}$$

Zur Lösung wird versuchsweise eine Potenzreihe für u in (4) eingesetzt. Durch Ausführung der Integration erhält man Rekursionsformeln für die Koeffizienten. Als Lösung ergibt sich die für alle endlichen Werte von t gleichmäßig konvergierende Reihe:

$$u = 1 - \frac{48\,cw^3\,t^4}{4!} + \frac{(48\,cw^3\,t^4)^2}{8!} - + \cdots + \frac{(-48\,cw^3\,t^4)^n}{(4n)!} \cdots \tag{5}$$

Statt dessen kann man auch, wie sich durch Reihenentwicklung leicht verifizieren läßt, schreiben:

$$u = \mathfrak{Cof}\,pt \cdot \cos pt, \tag{6}$$

wobei

$$p = \sqrt[4]{12\,cw^3}. \tag{7}$$

Die Lösung unseres Problems wird durch die erste Viertelperiode des cos zwischen $t = 0$, d. h. $u = 1$, und $pt = \frac{\pi}{2}$, d. h. $u = 0$, gegeben und ist in Fig. 1 für diesen Bereich und verschiedene Werte p aufgezeichnet. Die

einzelnen Kurven gehen durch lineare Veränderung des Abszissenmaßstabes ineinander über.

$$t_r = \frac{\pi}{2p} = \frac{\pi}{2\sqrt[4]{12\,c w^3}} \tag{8}$$

kann man als Kristallisationszeit bezeichnen.

Die im auskristallisierten Material pro Volumeneinheit vorhandene Kornzahl ist nach (2):

$$N = c \int_0^{t_r} u(\tau)\, d\tau = \frac{1{,}25 \cdot c}{p} = 0{,}673 \left(\frac{c}{w}\right)^{3/4}. \tag{9}$$

Nach Gleichung (1) ist das Volumen des zur Zeit τ entstandenen würfelförmigen Kornes nach Beendigung der Rekristallisation ($t = t_r$) $\varphi = 8 w^3 (t_r - \tau)^3$; die lineare Ausdehnung dementsprechend $a = \varphi^{1/3} = 2 w (t_r - \tau)$ [1]). Ausdehnungen zwischen a und $a + da$ haben demnach Körner, deren Keime zwischen

$$\tau = t_r - \frac{a}{2w} \quad \text{und} \quad \tau - d\tau = t_r - \frac{a}{2w} + \frac{da}{2w}$$

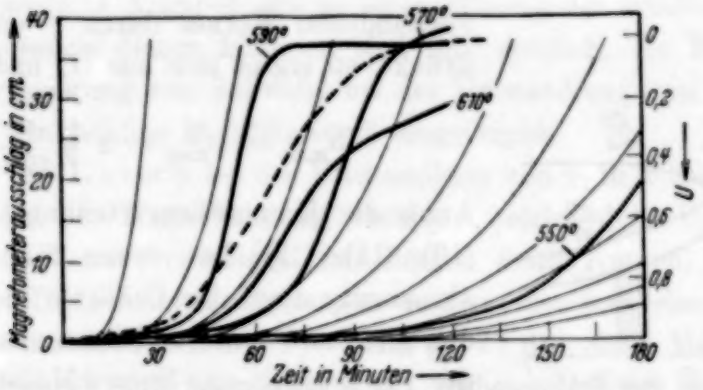


Fig. 1. Zeitlicher Ablauf eines Kristallisationsvorganges.
——— Kristallisiertes Volumen über Zeit, berechnete Kurve [Gleichung (6)] für verschiedene Werte von p.
——— Verlauf der Magnetisierung bei der Umwandlung γ- in α-Eisen.
– – – Volumenverlauf bei der Umwandlung von rhombischen in monoklinen Schwefel.

entstanden waren. Damals waren aber nach (2) $c \cdot u(\tau)\, d\tau$ Keime insgesamt entstanden, d. h. nach Beendigung der Rekristallisation hat man pro Volumeneinheit:

$$dN_a = \frac{c}{2w} \cdot u\left(t_r - \frac{a}{2w}\right) \cdot da. \tag{10}$$

[1]) a und f sind dabei Würfelkante und Würfelfläche. Der größte Durchmesser eines würfelförmigen Kornes ist $a\sqrt{3}$, die größte Querschnittsfläche $f\sqrt{2}$. Diese Faktoren wären in Gleichung (10) und (12) einzuführen, wenn man auf Größtwerte beziehen will. Fig. 2 wird dadurch nicht beeinflußt.

Körner mit einer linearen Erstreckung zwischen a und $a + da$. Die Anzahl der Körner mit Volumina zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ ist dementsprechend:

$$dN_\varphi = \frac{c}{6w} \cdot u \left(t_r - \frac{\varphi^{1/3}}{2w}\right) \cdot \varphi^{-2/3}\, d\varphi. \tag{11}$$

Auf Flächengrößen f bezogen wird die Verteilungsfunktion:

$$dN_f = \frac{c}{4w} \cdot u \left(t_r - \frac{f^{1/2}}{2w}\right) f^{-1/2}\, df. \tag{12}$$

Statt t_r kann in Gleichung (10) bis (12) auch nach Gleichung (1)

$$t_r = \frac{a_{max}}{2w} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\varphi_{max}^{1/3}}{2w} \quad \text{bzw.} \quad \frac{f_{max}^{1/2}}{2w}$$

gesetzt werden, wobei a_{max} bzw. f_{max} bzw. φ_{max} die Werte für die größten vorhandenen Körner bedeuten. Die drei Verteilungsfunktionen sind auf diese Größtwerte bezogen und durch Division mit der Gesamtkornzahl (9) auf relative Werte (Fläche unter der Kurve = 1,0) umgerechnet und in Fig. 2 eingetragen.

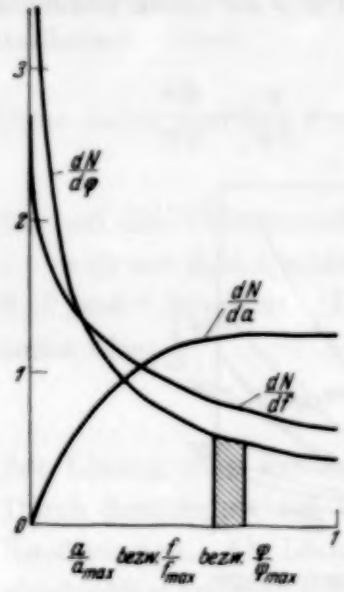


Fig. 2.
Verteilungsfunktionen der Kristallkörner nach ihrem Volumen φ, ihrem Querschnitt f u. ihrer linearen Ausdehnung a. Die Fläche unter jeder der drei Kurven = 1, so daß z. B. die schraffierte Fläche direkt angibt, daß 5,6 % aller Körner Volumina zwischen 60 und 70 % des Maximalvolumens haben.

Werden die Abmessungen des größten vorhandenen Kornes durch c und w ausgedrückt, so ergibt sich aus (1) und (8)

$$a_{max} = \varphi_{max}^{1/3} = \pi \sqrt[4]{\frac{w}{12c}}. \tag{13}$$

Auch die Korngrößenverteilung [Gleichungen (10), (11), (12)] hat, wenn man die Kornabmessungen auf den Größtwert bezieht, stets den gleichen Verlauf und kann aus den Kurven der Fig. 2 durch eine lineare Maßstabsveränderung an den Einzelfall angepaßt werden.

Variation der Keimzahl und der Wachstumsgeschwindigkeit ändern also nur die Absolutgrößen der Kristallisationszeit (8), der Kornzahl (9) und der maximalen Korngröße (13).

Die Zahlenwerte der Wachstumsgeschwindigkeit w und der Keimbildungszahl c können mittels (13) und (8) aus der Korngröße und der Kristallisationszeit[1]) oder mittels (9) und (13) aus der Kornzahl und der Korngröße bestimmt werden.

[1]) Statt dessen kann auch, wie es Sachs und Karnop a. a. O. getan haben, die Zeit, innerhalb deren ein bestimmter Bruchteil des Volumens kristallisiert

Die von Sachs und Karnop erhaltenen Werte der Wachstumsgeschwindigkeiten w[1]) werden bei einer Berechnung nach den neuen, hier entwickelten Gleichungen nicht verändert. Dagegen sind die von ihnen angegebenen Keimzahlen c[2]) mit 0,09 zu multiplizieren. Der relative Verlauf ihrer Kurven in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Reckgrad bleibt derselbe.

Im Gegensatz zu den der Rechnung zugrunde liegenden Annahmen stoßen in Wirklichkeit die Kristallkörner schon frühzeitig hier und dort zusammen, so daß das Wachstum einzelner Körner wenigstens in manchen Richtungen schon beendet sein wird, bevor das gesamte Volumen kristallisiert. Das wird zur Folge haben, daß der Vorgang gegen Schluß langsamer abläuft, als Gleichung (6) bzw. den rechnerischen Kurven in Fig. 1 entspricht. Quantitativ läßt sich dieser Einfluß ohne experimentelle Unterlagen über die räumliche Verteilung der entstandenen Kristallkeime kaum abschätzen. Es ist anzunehmen, daß er bei größerem Korn, d. h. nach (13) bei großen Werten von w/c, auch eine größere Rolle spielt (vgl. Fig. 1, Kurve der Eisenumwandlung für 610°).

Experimentelle Angaben, die zu einer Prüfung der erhaltenen rechnerischen Ergebnisse dienen könnten, sind sehr spärlich. In Fig. 1 ist die Volumenveränderung von Schwefel bei der Umwandlung von der rhombischen in die monokline Modifikation[3]) eingetragen.

Ferner hat Wever[4]) bei der Umwandlung von γ- in α-Eisen den zeitlichen Verlauf der Magnetisierung verfolgt, welche dem Volumenanteil magnetischen Eisens proportional sein dürfte. Seine Kurven, in Fig. 1 für verschiedene Temperaturen eingetragen, zeigen einen weitgehend ähnlichen Verlauf wie unsere Gleichung (6), wenn $\mu = 1$ für einen Magnetometerausschlag von 37,5 cm angesetzt wird. Insbesondere ist der auffallend langsame Anstieg zu Beginn („Inkubationszeit") ebenso wie bei der Kurve für Schwefel vorhanden. Geringe systematische Abweichungen liegen allerdings vor, die sich vielleicht aus dem verschiedenen Verlauf von Volumen und Magnetismus der α-Kristalle erklären.

---

ist, benutzt werden. Ihr Zusammenhang mit der Kristallisationszeit t_r ist aus Fig. 1 leicht abzulesen.

[1]) a. a. O. Fig. 7 und 9.

[2]) a. a. O. Fig. 8 und 10.

[3]) L. Th. Reicher, ZS. f. Krist. **8**, 593—604, 1884. Reicher gibt an, daß der Anstieg während der ersten 20 Minuten durch die thermische Ausdehnung während der Einstellung des Apparates auf Versuchstemperatur bedingt sei.

[4]) F. Wever, Arch. f. d. Eisenhüttenw. **5**, 367—376, 1931/32; Die Naturwissensch. **20**, 412—416, 1932.

Die Größe der Kristalle in Schmelzen ist von Tammann und Crone[1]) festgestellt worden. Da es in Metallen jedoch nur möglich ist, die Schnittflächen einer Schliffebene mit den einzelnen Kristallen, nicht aber ihre wirklichen Volumina auszumessen, können die Versuchsergebnisse mit unserer Rechnung nicht verglichen werden. Auffallend ist bei Tammann und Crone die geringe Zahl kleiner Kristalle, während nach unserer Rechnung gerade sehr viele Kristalle geringen Flächeninhalts vorhanden sein müßten. Falls dieser Befund sich bestätigt, würde er bedeuten, daß die Zahl der in der Zeit- und Volumeneinheit gebildeten Keime mit dem Fortschreiten der Kristallisation abnimmt.

Schließlich hat Weerts[2]) für den zeitlichen Verlauf der Härte und des Logarithmus des elektrischen Widerstandes bei der Umwandlung der β'- in die ζ-Ag-Zn-Legierung Kurven erhalten, die sich innerhalb der Versuchsgenauigkeit durch berechnete Kurven der Fig. 1 wiedergeben lassen. Gegen Ende des Umwandlungsvorgangs treten auch hier die schon erwähnten, auf das Zusammenstoßen der Körner zurückgeführten Abweichungen auf.

Zusammenfassung.

Aus der Annahme, daß bei der Kristallisation unterkühlter Flüssigkeiten bzw. bei der Rekristallisation bearbeiteter Metalle die mit gleichbleibender Häufigkeit, bezogen auf das noch nicht kristallisierte Volumen, entstehenden Keime sich mit konstanter linearer Wachstumsgeschwindigkeit vergrößern, werden berechnet: der zeitliche Verlauf der Kristallisation, die Kornzahl und die Korngrößenverteilung.

---

[1]) G. Tammann u. W. Crone, ZS. f. anorg. Chem. **187**, 289—312, 1930.
[2]) J. Weerts, Vortrag Dtsche. Ges. f. Metallkunde 25. Juni 1932. (Nachtrag bei der Korrektur.)

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichs-Universität Utrecht.)

Ein Versuch über die Rekombination von Wasserstoffatomen an metallischem und oxydiertem Nickel.

Von **L. S. Ornstein** und **A. A. Kruithof** in Utrecht.

(Eingegangen am 17. Juni 1932.)

Die mittlere freie Weglänge von Elektronen ist im Entladungsrohr mit Faradaykäfig aus blankem Nickel beträchtlich kleiner, als wenn der Käfig oberflächlich oxydiert worden ist. Diese Erscheinung wird dadurch erklärt, daß die oberflächliche Oxydation die Rekombination der Wasserstoffatome an der Nickeloberfläche verringert. Die gefundene Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von H_2 von der Elektronengeschwindigkeit ist in Einklang mit früheren Messungen.

Bei den Messungen, die zur Fortsetzung einer früheren Arbeit[1]) zur Bestimmung der Anregungsfunktionen des Wasserstoffbandenspektrums angestellt wurden, trat eine starke Änderung der Entladungsform ein, wenn der Faradaykäfig im Rohr (beschrieben in der zitierten früheren Arbeit) in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeglüht wurde.

Um diese Erscheinung genauer zu verfolgen, wurde der Spalt des Käfigs scharf auf den Spalt eines Spektrographen abgebildet. Es wurde dabei darauf geachtet, daß das Licht von allen Teilen des Käfigs den gleichen Öffnungsbereich im Spektrographen ausfüllte. Die Intensitäten, gemessen in den Teilen der Spektrallinie im Spektrogramm, sind dann genau proportional der von den korrespondierenden Teilen des Käfigspalts ausgesandten. Wenn man diese Intensitäten logarithmisch gegen die Höhe im Käfig, wo sie emittiert wurden, abträgt, bekommt man eine gerade Linie. Die Neigung dieser Linie gibt die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Gas. Daraus läßt sich der Wirkungsquerschnitt des Gases gegenüber Elektronen bestimmen, weil der Druck bekannt ist (während der Messung betrug der Druck 0,05 mm).

Die so erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt worden.

---

[1]) L. S. Ornstein, A. A. Kruithof u. W. A. M. Dekkers, Proc. Amsterdam **34**, 610, 1931.

Die auf 0° C reduzierten Querschnitte sind ungefähr 15% größer, weil die nach der in unserem Institut üblichen Weise aus der Bande bei 4200 Å bestimmte Temperatur des Gases (im vorliegenden Falle 30 Volt) $\pm 310^0$ abs. beträgt.

Tabelle 1. Wirkungsquerschnitte von H_2 gegen Elektronen.

Elektronengeschwindigkeit Volt	Reduzierter Käfig cm^2/cm^3	Oxydierter Käfig cm^2/cm^3
30	29	21,4
40	23	14
50	18	7,2

Bei der Berechnung des Querschnitts bei 50 Volt Elektronengeschwindigkeit mußte dem Umstand Rechnung getragen werden, daß bei reduziertem Käfig Elektronenreflexion am Ende stattfand[1]).

Es zeigt sich also, daß die Wände des Gefäßes, in dem sich der Wasserstoff befindet, einen merklichen Einfluß auf den Wirkungsquerschnitt haben. Diese sonderbare Erscheinung kann so gedeutet werden, daß die oberflächliche Oxydation des Nickels die starke Rekombination der Wasserstoffatome (welche durch das Elektronenbündel gebildet werden) an der Metalloberfläche verhindert.

Es sind also bei oxydiertem Käfig relativ mehr Atome vorhanden als bei blankem Käfig. Der Wirkungsquerschnitt der Atome ist kleiner als derjenige der Moleküle, was also den gefundenen Effekt erklären kann.

Bei bekanntem Querschnitt von Atomen und Molekülen ließe sich aus dem Wirkungsquerschnitt des Gemisches die prozentuale Zusammensetzung ermitteln. Leider ist der Querschnitt der Wasserstoffatome noch nicht gemessen worden. Eine weitere Schwierigkeit ist, daß der mit unserer Anordnung gemessene Wirkungsquerschnitt bei blankem Käfig (also mit vielen Molekülen) schon größer ist als der aus früheren Messungen bekannte[2]). Vielleicht rührt die Diskrepanz daher, daß bei unserer Anordnung nicht in vollkommen parallelen Elektronenstrahlen gemessen wird. Auch können Raumladungen die Verhältnisse des Käfigs, zumal im Anfang, recht verwickelt machen.

Durch Variation des Drucks im Rohre läßt sich hoffentlich eine Korrektion für die Divergenz des Elektronenstrahls anbringen, worüber wir später zu berichten hoffen.

---

[1]) W. Elenbaas, Dissertation Utrecht 1930.
[2]) R. Kollath, Phys. ZS. **31**, 985, 1930.

Die Differenzen des Wirkungsquerschnitts bei 30 und 40 Volt sind in Übereinstimmung mit den von Kollath in oben zitierter Arbeit angegebenen.

Wenn aber die gegebene Erklärung der besprochenen Erscheinung richtig ist, muß bei vielen Atomen das Balmerspektrum relativ zum Viellinienspektrum überwiegen. Das ist in der Tat bei den Aufnahmen bei 30 und 40 Volt Elektronengeschwindigkeit der Fall. Nicht aber bei der Aufnahme mit 50 Volt-Elektronen. Dies ist vielleicht darin begründet, daß die Anregungsfunktion des Balmerspektrums aus Molekülen über 40 Volt bei steigender Geschwindigkeit der anregenden Elektronen noch stark ansteigt[1]), während die Anregungsfunktion des Balmerspektrums aus Atomen schon beträchtlich sinkt[2]).

---

[1]) L. S. Ornstein, A. A. Kruithof u. W. A. M. Dekkers, Proc. Amsterdam **34**, 610, 1931.

[2]) Noch nicht veröffentlichte Messungen von H. Lindeman.

Über den Starkeffekt der Wasserstofflinien.

Von **Karl Sjögren** in Lund.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juni 1932.)

Es wird über eine absolute Bestimmung der Aufspaltung der Balmerlinien im Starkeffekt berichtet. Die Bestimmung, die nach der Kanalstrahlenmethode mit der von H. Rausch von Traubenberg und R. Gebauer beschriebenen Anordnung ausgeführt wurde, ergibt völlige Übereinstimmung mit der Theorie.

Einleitung. Die Einwirkung des elektrischen Feldes auf die Lichtemission wurde an den Balmerlinien des Wasserstoffs entdeckt, und seitdem ist der Starkeffekt dieser Linien mehrfach der Gegenstand experimenteller und theoretischer Untersuchungen gewesen. Der Effekt bei der Balmerserie ist ja auch von besonderer Bedeutung, experimentell wegen der Benutzung der Aufspaltung zur Messung der Feldstärke bei der Lo Surdo-Methode, und theoretisch, weil bisher nur für diese Linien eine vollständige theoretische Berechnung der Aufspaltung durchführbar ist.

Die experimentellen Untersuchungen ergeben unter anderem folgende Resultate: Jede Balmerlinie wird in eine mit der Seriennummer wachsende Anzahl von parallel und senkrecht zum Felde schwingenden Komponenten (p- bzw. s-Komponenten) aufgespalten. Die Aufspaltung nimmt zunächst proportional der Feldstärke zu (linearer Effekt). Die Komponenten liegen symmetrisch zu beiden Seiten der ursprünglichen Linie, und ihre Abstände von dieser betragen — in Schwingungszahlen gemessen — ganze Vielfache eines und desselben kleinsten Abstandes. Bei höheren Feldstärken (> 100000 Volt/cm) kann man eine Abhängigkeit vom Quadrat der Feldstärke feststellen (der Starkeffekt zweiter Ordnung), die sich in einer Verschiebung aller Komponenten auf Rot hin zeigt. Faßt man die vorgenannten Resultate in eine Formel zusammen, so ergibt sich, daß bei nicht zu großen Feldstärken (linearer Effekt) der Komponentenabstand, in Wellenzahlen gerechnet,

$$\Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right) = N \cdot C \cdot E \qquad (1)$$

ist, wobei N eine ganze Zahl, E die Feldstärke (Volt/cm) und C eine Konstante ist.

Die Konstante C ist nach den Messungen von J. Stark[1]) gleich $6{,}8 \cdot 10^{-5}$.

---

[1]) Siehe z. B. J. Stark, Handb. d. Experimentalphys. (Wien-Harms) XXI, S. 439.

Die theoretischen Untersuchungen sind sowohl mit Hilfe der älteren Quantentheorie[1]) als auch mit Hilfe der neuen Quantenmechanik[2]) ausgeführt. Betreffs des linearen Effektes liefern beide Theorien die gleichen Ergebnisse. Die Aufspaltung ist

$$\Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \frac{3h \cdot E}{8\pi^2 \cdot m_0 \cdot e \cdot c \cdot 300}(n's' - ns), \qquad (2)$$

wobei h die Plancksche Konstante, e und m_0 Ladung und Masse des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit, n und n' die Hauptquantenzahlen und s und s' die Starkeffektquantenzahlen sind. Setzt man $n's' - ns = N$ und

$$\frac{3h}{8\pi^2 \cdot m_0 \cdot e \cdot c \cdot 300} = C,$$

so sieht man sogleich, daß die Formel (2) mit der Formel (1) übereinstimmt.

Setzt man die bekannten Werte von h ($= 6{,}55 \cdot 10^{-27}$), e/m_0 ($= 1{,}77 \cdot 10^7 \cdot 3 \cdot 10^{10}$) und e ($= 4{,}77 \cdot 10^{-10}$) ein, so erhält man für die Aufspaltungskonstante $C = 6{,}45 \cdot 10^{-5}$, also eine Abweichung von etwa 6% im Verhältnis zu dem von Stark auf experimentellem Wege bestimmten Wert.

Da man bei den meisten Untersuchungen über den Starkeffekt die Feldstärke aus der gemessenen Aufspaltung der Balmerlinien berechnet, ist eine solche Diskrepanz nicht unwesentlich. Die vorliegende Untersuchung stellte sich daher die Aufgabe, eine genaue experimentelle Bestimmung der Aufspaltungskonstante C durchzuführen.

Experimentelle Anordnung. Für eine absolute Bestimmung der Aufspaltung ist eine genaue Messung der elektrischen Feldstärke notwendig. Diese ist natürlich nur bei der Starkschen Anordnung mit homogenem Felde (nicht bei der Lo Surdo-Methode) möglich. Die von mir benutzte Kanalstrahlröhre ist von demselben Typus, wie ich ihn früher benutzt habe und wie er von H. Rausch von Traubenberg und R. Gebauer[3]) beschrieben worden ist. Der besseren Verständlichkeit halber gebe ich hier eine kurze Beschreibung der Röhre.

Feld- und Kanalstrahlenrichtung stehen senkrecht zueinander. Durch einen Schlitz in der Kathode (K) (Fig. 1) tritt der Kanalstrahl in das homogene elektrische Feld ein, das zwischen den Feldbacken (B), die sorgfältig ebengeschliffen sind, erzeugt wird. Die Hilfselektrode (H) wird durch

---

[1]) P. S. Epstein, Ann. d. Phys. **50**, 489, 1916.

[2]) E. Schrödinger, ebenda **80**, 457, 1926; P. S. Epstein, Phys. Rev. **28**, 695, 1926.

[3]) H. Rausch von Traubenberg u. R. Gebauer, Die Naturwissensch. **18**, 132, 1930.

vier Quarzstäbchen (Q) und die Spiralfeder (F) fixiert. Der Abstand zwischen den Feldbacken kann durch Stellschrauben (S) reguliert werden.

Sämtliche Elektroden sind abnehmbar und werden mit Siegellack angekittet. Sie sind aus vakuum-geschmolzenem Aluminium (Heraeus-Hanau) hergestellt. Sowohl Kathode wie Anode (in der Figur nicht gezeichnet) sind wassergekühlt.

Das Entladungsrohr ist aus Quarzglas geblasen und mittels Schliffen mit den Glasröhren, die zu den Pumpen und dem Gasreservoir führen, verbunden.

Mit Hilfe eines Johanssonschen Endmaßes[1]) (Eskilstuna) wurden die Feldbacken genau parallel und in einem genau bestimmten Abstand (1,000 oder 1,500 mm) bei etwa 20° eingestellt. Dieser Abstand verringerte sich jedoch während des Antriebs des Entladungsrohres infolge der sich dabei entwickelnden starken Erwärmung besonders der Hilfselektrode. Die Verminderung des Abstandes wurde mittels eines mit Okularschraubenmikrometer versehenen Meßmikroskops ermittelt.

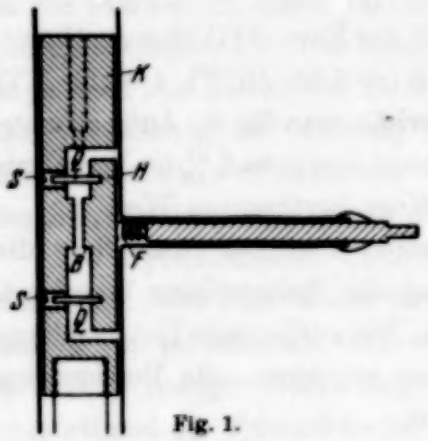


Fig. 1.
(1/6 natürliche Größe).

Als Stromquelle wurde ein früher beschriebenes[2]) Hochspannungsaggregat verwendet. Dies Aggregat diente sowohl zur Ergänzung der Kanalstrahlen als auch zur Herstellung der Spannungsdifferenz zwischen Hilfselektrode und Kathode. Letztere war immer geerdet.

Es wurde streng auf die Konstanz aller Versuchsbedingungen geachtet. Die Belichtungszeiten betrugen 10 bis 60 Minuten. Im allgemeinen wurde nur so lange exponiert, bis die intensivsten Komponenten hinreichend stark waren, um eine genaue Ausmessung zu gestatten. Für die vorliegende Untersuchung wäre es ja ohne Bedeutung, auch die schwächeren Komponenten mit zu erhalten, dagegen ist die größtmögliche Verkürzung der Belichtungszeit wegen der Notwendigkeit, die Versuchsbedingungen konstant zu halten, sehr wünschenswert.

Die Spannung an der Hilfselektrode wurde durch ein Hochspannungsvoltmeter nach Starke und Schroeder (Type pet, für maximal 25000 Volt) gemessen. Dessen Angaben wurden folgendermaßen korrigiert. Das Voltmeter und ein großer Metalldrahtwiderstand (etwa 200000 oder etwa

[1]) Siehe z. B. Handb. d. Experimentalphys. I, S. 12.
[2]) K. Sjögren, ZS. f. Phys. 66, 377, 1930.

300000 Ohm) wurden parallel an das Hochspannungsaggregat angeschaltet. Bei verschiedenen Spannungen mit denselben Angaben des Voltmeters wie während der Exponierungen wurde der Strom in dem Widerstand mit einem kontrollierten, empfindlichen Milliamperemeter gemessen. Die richtige Spannung wurde dann aus der Stromstärke und dem Widerstand errechnet. Letzterer wurde in der Weise bestimmt, daß er und ein Normalwiderstand von 1000 Ohm an eine Akkumulatorbatterie von etwa 120 Volt hintereinandergeschaltet wurden. Die Klemmspannung der Batterie wurde mit einem Voltmeter, die Endspannung des Normalwiderstandes mit Kompensationsapparat (O. Wolff) und Normalelement gemessen.

Als Spektralapparat wurde ein großer, vorzüglicher, im Institut gebauter Glasspektrograph verwendet. Dieser ist mit einem ganzen und zwei halben Rutherfordschen Prismen (Höhe 52 mm, Basislänge 110 mm) von C. Leiss sowie Zeissachromaten von 950 mm Brennweite und 50 mm Durchmesser versehen. Die beiden Halbprismen sind in Youngscher Aufstellung montiert. Die Plattenlage ist gekrümmt, die Dispersion beträgt bei H_β 18,2, bei H_γ 10,4 Å/mm.

Der im elektrischen Felde verlaufende Teil des Kanalstrahls wurde mittels eines Zeisstessars von 90 mm Brennweite auf dem Spalt abgebildet. Das Entladungsrohr war so montiert, daß der Kanalstrahl parallel dem Spalt verlief. Dieser wurde so abgeblendet, daß der abgebildete Teil des Kanalstrahls nur etwa 3 mm lang war.

Meßmethode und Ergebnisse[1]). Die Platten wurden auf einem Komparator ausgemessen. Meistens wurden dabei die Abstände der p-Komponenten $N = \pm 10$ von H_β und der p-Komponenten $N = \pm 18$ von H_γ von den feldfreien Linien ermittelt. Bei niedrigeren Feldstärken, wo wegen zu kleiner Aufspaltung die Meßgenauigkeit bei H_β zu gering war, wurden nur die H_γ-Komponenten gemessen.

Die Wellenlängen wurden mit Hilfe der Hartmannschen Interpolationsformel[2]) berechnet. Die Konstanten in dieser Formel wurden aus einer besonderen Platte bestimmt, auf der sowohl das Spektrum einer mit Wasserstoff gefüllten Geisslerröhre als auch das eines Eisenbogens aufgenommen waren. Aus den Wellenlängen der Komponenten wurden ihre Wellenzahlen berechnet. Die Differenz zwischen den Wellenzahlen der

---

[1]) Die ersten Ergebnisse sind in Die Naturwissensch. **19**, 640, 1931 veröffentlicht.

[2]) Siehe z. B. Handb. d. Experimentalphys. XXI, S. 360.

symmetrischen Komponenten wurde durch $2N$ dividiert, wodurch der kleinste Abstand $\left(\frac{\Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right)}{N}\right)$ erhalten wurde, von dem alle Komponentenabstände ganze Vielfache (bei dem linearen Effekt) sind. Durch Division durch die Feldstärke wurde schließlich die Aufspaltungskonstante C berechnet. Nach der Theorie für den Starkeffekt zweiter Ordnung[1]) sollen symmetrische Komponenten gleich stark nach Rot verschoben werden. Das oben beschriebene Verfahren für die Berechnung von C muß also, falls die Theorie richtig ist, immer einen richtigen Wert ergeben, auch wenn die Feldstärke so groß ist, daß der Effekt zweiter Ordnung bemerkbar ist.

Fig. 2. Platte 6b. Feldstärke 156300 Volt/cm. Natürliche Größe.

Die Messungsergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. Betreffs der in der ersten Spalte angegebenen „Bezeichnung der Platte" ist zu erwähnen, daß Platten mit gleicher Ziffernummer mit derselben Einjustierung des Abstandes zwischen den Feldbacken erhalten worden sind. Dieser Abstand war (bei etwa 20°) 1,500 mm bei den Platten 1a bis 1c,

Bezeichnung der Platte	Abstand der Feldbacken mm	Spannung der Feldelektrode Volt	Feldstärke Volt/cm	$\frac{\Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right)}{N}$ Aus H_β p-Komp. ± 10 cm^{-1}	$\frac{\Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right)}{N}$ Aus H_γ p-Komp. ± 18 cm^{-1}	C
1a	1,418	9120	64300		4,11	$6{,}39 \cdot 10^{-5}$
1b	1,400	12100	86400	5,56	5,55	6,43
1c	1,400	14070	100500	6,43	6,41	6,39
2	0,936	5890	62900		4,06	6,45
3a	0,896	6760	75400		4,87	6,46
3b	0,886	8850	99900	6,55	6,53	6,55
4a	0,921	8130	88300	5,74	5,73	6,50
4b	0,912	12100	132700	8,70	8,69	6,55
4c	0,900	14070	156300	10,17	10,14	6,50
5	0,917	8130	88700	5,75	5,74	6,48
6a	0,898	10110	112600	7,29	7,28	6,47
6b	0,900	14070	156300	10,12	10,11	6,47
6c	0,899	16030	178300	11,60	11,57	6,50

[1]) P. S. Epstein, Phys. Rev. **28**, 695, 1926; Gregor Wentzel, ZS. f. Phys. **38**, 518, 1926; I. Waller, ZS. f. Phys. **38**, 635, 1926.

1,001 mm bei den Platten 2, 3a, 3b und 1,000 mm bei den übrigen. Die in der zweiten und dritten Spalte angegebenen: „Abstand der Feldbacken" bzw. „Spannung der Feldelektrode" sind die korrigierten Werte. Eine Platte ist in Fig. 2 wiedergegeben.

Die Durchschnittszahl der 13 Werte ist

$$C = 6{,}47 \cdot 10^{-5}.$$

Der Fehler bei diesem Wert dürfte 1% nicht übersteigen. Die Übereinstimmung mit dem theoretisch berechneten Wert ($6{,}45 \cdot 10^{-5}$) ist vollständig. Das große Vertrauen in die Theorie, das sich darin gezeigt hat, daß man bei den meisten Untersuchungen über den Starkeffekt bei der Bestimmung der Feldstärke den theoretisch errechneten Wert benutzt hat, hat sich also als völlig berechtigt erwiesen.

Was den Starkeffekt zweiter Ordnung betrifft, so können auf Grund der vorliegenden Messungen keine bestimmten, positiven Aussagen darüber gemacht werden, ob die Rotverschiebung für symmetrisch gelegene Komponenten gleich groß ist, wie es die Theorie verlangt. Es steht dies jedoch auch nicht in Widerspruch mit den Ergebnissen, denn auch bei den höchsten von mir benutzten Feldstärken, wo der Effekt zweiter Ordnung stark bemerkbar ist, erhalte ich den gleichen Wert für C wie bei den niedrigeren.

Zum Schluß danke ich herzlichst Herrn Prof. Dr. J. Koch für die Anregung zu dieser Arbeit, für Rat und Unterstützung während ihrer Ausführung und für die vorzügliche experimentelle Ausstattung, die er mir zur Verfügung gestellt hat.

Lund, Fysiska institutionen, Juni 1932.

Über die Wechselwirkung von zwei Elektronen.

Von **H. Bethe** und **E. Fermi** in Rom.

(Eingegangen am 9. Juni 1932.)

Die Zusammenhänge zwischen den Wechselwirkungsformeln von Breit[1]) und Møller[2]) und der Quantenelektrodynamik werden diskutiert. Es wird gezeigt, daß die Breitsche Formel sich aus der Møllerschen (§ 1) und aus der Quantenelektrodynamik (§ 2) ableiten läßt, und daß aus der letzteren auch die Møllersche Formel folgt (§ 3).

Einleitung. Für die Wechselwirkung zweier Elektronen existieren die beiden Ansätze von Breit[1]) und Møller[2]), die scheinbar von gänzlich verschiedenen Punkten ausgehen. Es erschien wünschenswert, die Beziehungen der beiden Ansätze zueinander und zur Quantenelektrodynamik zu untersuchen. Die Breitsche Differentialgleichung ist von Breit direkt aus der Quantenelektrodynamik abgeleitet worden, und Rosenfeld[3]) hat gezeigt, daß die für die Breitsche Ableitung notwendige Formel der Quantenelektrodynamik sich aus dem von Møller angewandten Heisenbergschen[4]) Korrespondenzverfahren ergibt. Wir werden die Breitsche Formel *direkt* aus der Møllerschen gewinnen, und für die Ableitung aus der Quantenelektrodynamik eine Form wählen, die ganz analog ist zu unserer Ableitung der Møllerschen Theorie, so daß die verschiedenen Näherungsverfahren besser vergleichbar werden.

Bekanntlich kann man aus der Quantenelektrodynamik genau die Coulombsche Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Elektronen ableiten, wenn man nur die Kopplung der *longitudinalen* Wellen des elektromagnetischen Feldes mit den Elektronen berücksichtigt[5]). Jede Abweichung vom Coulombschen Gesetz muß daher durch die Wechselwirkung mit den *transversalen* Wellen zustandekommen, die wir im folgenden kurz als *Strahlungsfeld* bezeichnen. Die Kopplung zwischen Materie und Strahlungsfeld verursacht nun in *erster* Näherung nur solche Übergänge, bei denen sich der Quantenzustand der Elektronen ändert und ein Lichtquant absorbiert oder emittiert wird. Es interessieren uns aber die Matrixelemente der Wechselwirkungsenergie der Elektronen, welche einer Änderung des

---

[1]) G. Breit, Phys. Rev. **34**, 553, 1929; **39**, 616, 1932.
[2]) C. Møller, ZS. f. Phys. **70**, 686, 1931.
[3]) L. Rosenfeld, ebenda **73**, 253, 1931.
[4]) W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **9**, 338, 1931.
[5]) E. Fermi, Rev. of Mod. Phys. **4**, 87, 1932, im folgenden als l. c. zitiert.

Quantenzustandes der Elektronen allein, ohne Änderung des Zustandes des Strahlungsfeldes, entsprechen, wobei wir insbesondere annehmen können, daß sowohl im Anfangs- wie im Endzustand keine Strahlung vorhanden sein soll. Solche Übergänge der Elektronen allein bekommt man offenbar erst durch einen Doppelprozeß, wobei zuerst ein Quant emittiert und dann dasselbe Quant wieder absorbiert wird.

Die Ableitungen der Breitschen und der Møllerschen Formel aus der Quantenelektrodynamik unterscheiden sich nun wesentlich in folgendem: Im ersten Falle hat man die Coulombsche Wechselwirkungsenergie der Elektronen bereits in die „ungestörte Hamiltonfunktion" hineinzunehmen, die Störung ist dann lediglich die Wechselwirkung der Elektronen mit den transversalen Wellen des elektromagnetischen Feldes. Die Rechnung wird nur in nichtrelativistischer Näherung, d. h. nur bis zu Gliedern der Größenordnung v^2/c^2, durchgeführt. Es werden außerdem alle Übergänge des materiellen Teils des Systems vernachlässigt, mit denen eine permanente Emission von Strahlung verbunden ist. Die letzteren kann man natürlich mit der gewöhnlichen Strahlungstheorie behandeln.

Bei der Møllerschen Theorie ist dagegen die Coulombenergie ein Teil der *Störung* und tritt gleichberechtigt neben die Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld, die beiden Wechselwirkungen sind nämlich im extrem relativistischen Fall von gleicher Größenordnung. In nullter Näherung bewegen sich die Elektronen unabhängig voneinander. Die Møllersche Theorie wird relativistisch exakt durchgeführt, dafür wird nach Potenzen von e entwickelt und Glieder von höherer Ordnung als e^2 vernachlässigt. Wenn man also die Breitsche Wechselwirkung aus der Møllerschen Theorie ableitet, so läßt sich nur rechtfertigen, daß man die Coulomb-Wechselwirkung in erster Näherung behandelt, geht man aber von der Quantenelektrodynamik aus, so ist die Coulombkraft im ungestörten System berücksichtigt, so daß ihre Wirkung exakt behandelt werden kann. Es sei bemerkt, daß in der Møllerschen (zweiten) Näherung keine Strahlung auftritt, und daß eine solche erst bei Berücksichtigung der Strahlungswechselwirkung in *dritter* Näherung herauskommen würde, wenn man ausschließt, daß die Elektronen im Endzustand negative Energie haben.

§ 1. Ableitung der Breitschen Wechselwirkungsenergie aus der Møllerschen Theorie. Um die Wechselwirkung zweier Elektronen zu berechnen, hat man nach Møller die retardierten Potentiale zu bilden, die von der Ladungsverteilung des ersten Elektrons erzeugt werden, und hat diese als Störung zu betrachten, welche auf das zweite Elektron wirkt. Wir wollen

das Matrixelement der Wechselwirkungsenergie berechnen, welches einem Übergang des ersten Elektrons vom Zustand[1]) n_1 zum Zustand n_1' und des zweiten Elektrons von n_2 nach n_2' entspricht, wobei die Gesamtenergie im Anfangs- und Endzustand gleich sein soll:

$$E_1 + E_2 = E_1' + E_2'. \tag{1}$$

Dem Übergang $n_1 \to n_1'$ entspricht die Ladungsverteilung

$$\varrho_{n_1 n_1'}(\mathfrak{r}_1, t) = e_1 u_1'^{*}(\mathfrak{r}_1)\, u_1(\mathfrak{r}_1)\, e^{\frac{2\pi i}{h}(E_1' - E_1)t}, \tag{2}$$

wo u_1 und u_1' die Diracschen Eigenfunktionen des ersten Elektrons im Anfangs- und Endzustand sind und e_1 seine Ladung. Die Ladungsverteilung (2) erzeugt unter Berücksichtigung der Retardierung am Orte $\mathfrak{r}_2$ zur Zeit t das skalare Potential:

$$\begin{aligned}\varphi_{n_1 n_1'}(\mathfrak{r}_2, t) &= \int \frac{\varrho_{n_1 n_1'}\left(\mathfrak{r}_1, t - \frac{|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|}{c}\right)}{|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|} d\tau_1 \\ &= e_1 e^{\frac{2\pi i}{h}(E_1' - E_1)t} \int \frac{(u_1'^{*}(\mathfrak{r}_1)\, u_1(\mathfrak{r}_1))}{|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|} e^{\frac{2\pi i}{hc}(E_1 - E_1')|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|} d\tau_1. \end{aligned} \tag{3}$$

Entsprechend erhält man für das Vektorpotential:

$$\begin{aligned}&\mathfrak{A}_{n_1 n_1'}(\mathfrak{r}_2, t) \\ &\quad = -e_1 e^{\frac{2\pi i}{h}(E_1' - E_1)t} \int \frac{(u_1'^{*}(\mathfrak{r}_1)\, \vec{\gamma}_1\, u_1(\mathfrak{r}_1))}{|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|} e^{\frac{2\pi i}{hc}(E_1 - E_1')|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|} d\tau_1. \end{aligned} \tag{4}$$

γ_{x_1}, γ_{y_1}, γ_{z_1}, δ_1 sind die Diracschen Operatoren des ersten Elektrons. $\vec{\gamma}_1$ ist der Vektor mit den Komponenten γ_{x_1}, γ_{y_1}, γ_{z_1}.

Nun ist die Breitsche Formel für die Wechselwirkungsenergie, welche wir abzuleiten wünschen, nur exakt bis zu Gliedern der Ordnung $1/c^2$ einschließlich. Es liegt daher nahe, die Exponentialfunktionen in (3), (4), welche die Retardierung des Potentials darstellen, nach $1/c$ zu entwickeln:

$$\begin{aligned}\varphi_{n_1 n_1'}(\mathfrak{r}_2, t) = e_1 e^{\frac{2\pi i}{h}(E_1' - E_1)t} \int (u_1'^{*}(\mathfrak{r}_1)\, u_1(\mathfrak{r}_1)) \Big[&\frac{1}{|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|} \\ &+ \frac{2\pi i}{hc}(E_1 - E_1') - \frac{2\pi^2}{h^2 c^2}(E_1 - E_1')^2 |\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1| \Big] d\tau_1 \end{aligned} \tag{5}$$

und $\mathfrak{A}$ entsprechend. Das zweite Glied in der eckigen Klammer in (5) verschwindet: denn entweder sind die Zustände $n_1 n_1'$ identisch, dann ist $E_1 - E_1' = 0$, oder sie sind voneinander verschieden, dann verschwindet

[1]) Wir berücksichtigen bei dieser Ableitung die Coulombenergie *nicht* im ungestörten Problem, da sie in der Møllerschen Wechselwirkung mit enthalten ist. Wir können also von Quantenzuständen der einzelnen Elektronen sprechen.

das Volumenintegral wegen der Orthogonalität der Eigenfunktionen. Die Störungsenergie, die auf das zweite Elektron wirkt, ist nun:

$$V_{n_1}^{n_1'}(\mathfrak{r}_2, t) = e_2 \varphi_{n_1 n_1'}(\mathfrak{r}_2 t) + e_2 (\vec{\gamma}_2 \mathfrak{A}_{n_1 n_1'}(\mathfrak{r}_2, t)).$$

Wir bilden ihr Matrixelement, das dem Übergang $n_2 \to n_2'$ des zweiten Elektrons entspricht:

$$V_{n_1 n_2}^{n_1' n_2'} = e_1 e_2 e^{\frac{2\pi i}{h}(E_1' + E_2' - E_1 - E_2)t} \int u_2'^{*}(\mathfrak{r}_2)\, u_1'^{*}(\mathfrak{r}_1) \left[\frac{1}{|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|}\right.$$
$$\left. - \frac{2\pi^2}{h^2 c^2}(E_1 - E_1')^2 |\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1| - \frac{(\gamma_1 \gamma_2)}{|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|}\right] u_2(\mathfrak{r}_2)\, u_1(\mathfrak{r}_1)\, d\tau_1 d\tau_2. \quad (6)$$

Das erste Glied in der Klammer ist hier das gewöhnliche Coulombpotential, das zweite kommt von der Retardierung des skalaren Potentials, das dritte ist der Einfluß des (unretardierten) Vektorpotentials: Da die γ-Operatoren selbst die Größenordnung v/c haben, brauchen wir die Retardierung des Vektorpotentials in unserer Näherung nicht zu berücksichtigen. Das erste und dritte Glied sind symmetrisch in den beiden Elektronen, das zweite ist es nicht, was an der Unsymmetrie der Møllerschen Methode liegt. Da aber die Gesamtenergie im Anfangs- und Endzustand gleich sein soll (1), können wir das Glied symmetrisieren, indem wir statt $(E_1 - E_1')^2$ schreiben: $-(E_1 - E_1')(E_2 - E_2')$. Damit wird (6) das Matrixelement von

$$V = e_1 e_2 \cdot \frac{1 - (\gamma_1 \gamma_2)}{|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|} + \frac{2\pi^2 e_1 e_2}{h^2 c^2}\,(H_2 (H_1 |\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1| - |\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1| H_1)$$
$$- (H_1 |\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1| - |\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1| H_1) H_2), \quad (7)$$

wobei H_1 und H_2 die ungestörten Hamiltonfunktionen der beiden Elektronen ohne Wechselwirkung sind, also

$$H_1 = -e_1 \varphi_0(\mathfrak{r}_1) - \frac{hc}{2\pi i}(\gamma_1, \operatorname{grad}_1) - e_1 (\gamma_1, \mathfrak{A}_0(\mathfrak{r}_1)) - m_1 c^2 \delta_1. \quad (8)$$

φ_0 und $\mathfrak{A}_0$ sind hier skalares und Vektorpotential irgendeines äußeren statischen Feldes, in dem die beiden Elektronen sich bewegen. Alle Bestandteile von H_1 sind mit $|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|$ vertauschbar außer dem Gradienten, daher ist

$$H_1 |\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1| - |\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1| H_1 = -\frac{hc}{2\pi i}\left(\gamma_1, \frac{\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2}{|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2|}\right) = F$$

und

$$H_2 F - F H_2 = +\frac{h^2 c^2}{4\pi^2}\left(\frac{(\gamma_1 \gamma_2)}{|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2|} - \frac{(\gamma_1, \mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2)(\gamma_2, \mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2)}{|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2|^3}\right). \quad (9)$$

Setzt man dies in (7) ein, so erhält man genau die Breitsche Formel für die Wechselwirkungsenergie:

$$V = \frac{e_1 e_2}{|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2|}\left(1 - \frac{1}{2}(\gamma_1 \gamma_2) - \frac{1}{2}\frac{(\gamma_1, \mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2)(\gamma_2, \mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2)}{|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2|^2}\right). \quad (10)$$

§ 2. Ableitung des Breitschen Wechselwirkungsgesetzes aus der Quantenelektrodynamik. Als Ausgangspunkt für diese Ableitung nehmen wir die Hamiltonfunktion des Systems Elektronen + elektromagnetisches Feld in der Form [l. c. (166)], die man erhält, wenn man mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung die Koordinaten des skalaren Potentials und der longitudinalen Komponente des Vektorpotentials eliminiert. In dieser Form enthält die Hamiltonfunktion bereits die Coulombwechselwirkung der Partikeln. Indem man [l. c. (167)] beachtet, kann die Hamiltonfunktion in die Form geschrieben werden:

$$R = \sum_s \left(\frac{1}{2} p_s^2 + 2\pi^2 \nu_s^2 q_s^2\right) + \sum_{i<j} \frac{e_i e_j}{r_{ij}} - \sum_i c\,(\gamma_i p_i) - \sum_i m_i c^2 \delta_i + c\sqrt{\frac{8\pi}{\Omega}} \sum_{is} e_i\,(\gamma_i A_s)\, q_s \sin \Gamma_{si}. \tag{11}$$

In dieser Formel sind die Bezeichnungen dieselben wie in l. c.; die Strahlungskomponenten q_s sind jedoch mit einem einzigen Index s und nicht mit zwei s_1 und s_2 numeriert; die Coulombwechselwirkung der Elektronen ist explizite geschrieben, indem von den unendlich großen konstanten elektrostatischen Selbstenergien abgesehen ist.

Zur Ableitung der Breitschen Formel müssen wir die Coulombkraft im ungestörten System mit berücksichtigen. Wir betrachten also als ungestörte Hamiltonfunktion die Summe der Energie der Strahlung

$$H_s = \sum_s \left(\tfrac{1}{2} p_s^2 + 2\pi^2 \nu_s^2 q_s^2\right) \tag{12}$$

und der Energie der materiellen Teilchen

$$H_M = \sum_i - c\,(\gamma_i p_i) - m_i c^2 \delta_i + \sum_{i<j} \frac{e_i e_j}{r_{ij}}. \tag{13}$$

Als Störung fassen wir die Kopplungsenergie von Partikeln und Feld auf:

$$H = c\sqrt{\frac{8\pi}{\Omega}} \sum_{is} e_i\,(\gamma_i A_s)\, q_s \sin \Gamma_{si}. \tag{14}$$

Die Zustände des ungestörten Systems sind charakterisiert durch eine Quantenzahl $\underline{n}$, welche den Zustand des materiellen Teiles des Systems mit Hamiltonfunktion H_M bestimmt, und durch die Quantenzahlen n_1, $n_2 \ldots n_s \ldots$ der Strahlungsoszillatoren. Die entsprechenden Wahrscheinlichkeitsamplituden seien

$$a_{\underline{n}\, n_1 n_2 \ldots n_s \ldots} \tag{15}$$

Durch die Wirkung der Kopplungsenergie (14) variieren die a mit der Zeit, entsprechend den bekannten Gleichungen:

$$a'_{\underline{n}' n_1' n_2' \ldots n_s' \ldots} = -\frac{2\pi i}{h} \sum_{\underline{n}\, n_1 n_2 \ldots} H^{\underline{n}\, n_1 n_2 \ldots}_{\underline{n}'\, n_1' n_2' \ldots} a_{\underline{n}\, n_1 n_2 \ldots} e^{\frac{2\pi i}{h}(E_{\underline{n}'\, n_1' \ldots} - E_{\underline{n}\, n_1 \ldots})\, t}. \tag{16}$$

Bekanntlich sind die einzigen von Null verschiedenen Matrixelemente von H die folgenden:

$$H^{n\,n_1\,n_2\,\ldots\,n_s\,\ldots}_{n'\,n_1\,n_2\,\ldots\,n_s\pm 1\,\ldots} = c\sqrt{\frac{8\pi}{\Omega}}\,Q_{n'\,n}(s)\sqrt{\frac{h}{8\pi^2\nu_s}}\cdot\begin{cases}\sqrt{n_s+1},\\ \sqrt{n_s},\end{cases} \tag{17}$$

wo $Q_{n'\,n}(s)$ das Matrixelement $n'n$ der Größe

$$Q(s) = \sum_i e_i\,(\gamma_i A_s)\sin\Gamma_{si} \tag{18}$$

darstellt.

Wir wollen jetzt annehmen, daß am Anfang das materielle System sich in dem Zustand n befindet und kein Strahlungsoszillator angeregt ist. Es ist dann

$$|a_{n\,0\,0\,\ldots\,0\,\ldots}| = 1.$$

Wir wollen sehen, wie durch die Wirkung der Störung eine Wahrscheinlichkeitsamplitude für den Zustand $n'0\,0\ldots0\ldots$ entsteht. Nun hat die Störungsmatrix (17) kein Element, welches die beiden Zustände $n\,000\ldots$ und $n'\,000\ldots$ direkt koppelt. Ein solcher Übergang kann nur indirekt auf dem Umweg über ein Zwischenglied vorkommen; als solche kommen nach (17) die Zustände $m\,00\ldots1_s\ldots$ in Frage, welche mit Anfangs- und Endzustand kombinieren. Man hat zunächst durch Anwendung von (16) auf den Übergang $n\,000\ldots\to m\,00\ldots1_s\ldots$:

$$\left.\begin{aligned}&\dot a_{m\,0\ldots1_s\ldots} = -\frac{2\pi i}{h}\,H^{n\,0\,0\ldots0\ldots}_{m\,0\,0\ldots1_s\ldots}\,a_{n\,0\,0\ldots0\ldots}\,e^{2\pi i(\nu_{m\,n}+\nu_s)t},\\ &\text{wo}\qquad \nu_{m\,n} = \frac{E_m - E_n}{h}.\end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Da $a_{n\,0\,0\ldots0\ldots}$ praktisch konstant ist, können wir integrieren und wir finden:

$$a_{m\,0\ldots1_s\ldots} = -\frac{H^{n\ldots0\ldots}_{m\ldots1_s\ldots}}{h\,(\nu_{m\,n}+\nu_s)}\,a_{n\,0\,0\ldots}\,e^{2\pi i(\nu_{m\,n}+\nu_s)t}. \tag{20}$$

Wir müssen jetzt wieder Gleichung (16) auf die Übergänge $m\,0\ldots1_s\ldots\to n'\,0\ldots0\ldots$ anwenden. Wir finden:

$$\dot a_{n'\,0\ldots0\ldots} = -\frac{2\pi i}{h}\sum_{m\,s} H^{m\,0\ldots1_s\ldots}_{n'\,0\ldots0\ldots}\,a_{m\,0\ldots1_s\ldots}\,e^{2\pi i(\nu_{n'\,m}-\nu_s)t}$$

$$= -\frac{2\pi i}{h}\sum_{m\,s}\left(-\frac{1}{h}\,\frac{H^{n\ldots0\ldots}_{m\ldots1_s\ldots}\,H^{m\ldots1_s\ldots}_{n'\ldots0\ldots}}{\nu_{m\,n}+\nu_s}\right)\cdot a_{n\ldots0\ldots}\,e^{2\pi i\nu_{n'\,n}t}. \tag{21}$$

Wir können die Größe

$$K_{n'\,n} = -\frac{1}{h}\sum_{m\,s}\frac{H^{n\ldots0\ldots}_{m\ldots1_s\ldots}\,H^{m\ldots1_s\ldots}_{n'\ldots0\ldots}}{\nu_{m\,n}+\nu_s} \tag{22}$$

als ein Matrixelement auffassen, das die Übergänge zwischen den Zuständen $n\,0\ldots 0\ldots \to n'\,0\ldots 0\ldots$ direkt vermittelt. Die entsprechende Größe K stellt die Korrektion dar, die man an der Coulombwechselwirkung anzubringen hat, um der Retardierung der Potentiale Rechnung zu tragen.

Mit Hilfe von (17) finden wir aus (22):

$$K_{n'n} = -\frac{e^2}{\pi\Omega}\sum_{m\,s}\frac{Q_{n'm}(s)\,Q_{mn}(s)}{\nu_s(\nu_s+\nu_{mn})}. \tag{23}$$

Wir müssen jetzt die Größe K als Funktion der Koordinaten und Momente der Partikel ausdrücken. Dies geschieht leicht, wenn wir in erster Näherung im Nenner von (23) ν_{mn} in Vergleich mit ν_s vernachlässigen. (Man beachte, daß das Verhältnis ν_{mn}/ν_s von der Größenordnung v/c ist.) Wir bekommen dann:

$$\left.\begin{aligned} K_{n'n} &= -\frac{e^2}{\pi\Omega}\sum_s\frac{1}{\nu_s^3}\sum_m Q_{n'm}(s)\,Q_{mn}(s), \\ &= -\frac{e^2}{\pi\Omega}\sum_s\frac{1}{\nu_s^3}\,[Q^2(s)]_{n'n}. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Wir haben also

$$K = -\frac{e^2}{\pi\Omega}\sum_s\frac{1}{\nu_s^3}\,Q^2(s). \tag{25}$$

Es bleibt nur noch die Summe über s auszuführen, um zu beweisen, daß die gefundene Größe K mit der Breitschen Wechselwirkungsfunktion identisch ist.

In (25) setzen wir für $Q(s)$ den Ausdruck (18) ein, und finden

$$K = -\sum_{ij}e_ie_j\frac{e^2}{\pi\Omega}\sum_s\frac{1}{\nu_s^3}(\gamma_iA_s)(\gamma_jA_s)\sin\Gamma_{si}\sin\Gamma_{sj}. \tag{26}$$

Die Summe über s wird in bekannter Weise in ein Integral transformiert, indem man $\sum_s$ durch $\int_0^\infty\frac{8\pi}{c^3}\Omega\nu_s^2\,d\nu_s$ ersetzt und den Ausdruck

$$(\gamma_iA_s)(\gamma_jA_s)\sin\Gamma_{si}\sin\Gamma_{sj}$$

über alle Phasen, Ausbreitungs- und Polarisationsrichtungen mittelt. Wir finden also

$$K = -\sum_{ij}e_ie_j\cdot\frac{8}{c}\int_0^\infty\overline{(\gamma_iA_s)(\gamma_jA_s)\sin\Gamma_{si}\sin\Gamma_{sj}}\,d\nu_s. \tag{27}$$

Die Mittelung kann jetzt ohne weiteres ausgeführt werden. Durch eine Rechnung, die keine prinzipiellen Schwierigkeiten bietet, finden wir, indem wir (147) l. c. beachten,

$$\begin{aligned}\overline{(\gamma_iA_s)(\gamma_jA_s)\sin\Gamma_{si}\sin\Gamma_{sj}} &= \frac{(\gamma_i\gamma_j)}{4}\left(\frac{\sin\vartheta}{\vartheta}+\frac{\cos\vartheta}{\vartheta^2}-\frac{\sin\vartheta}{\vartheta^3}\right) \\ &\quad-\frac{(\gamma_ir_{ij})(\gamma_jr_{ij})}{4r_{ij}^2}\left(\frac{\sin\vartheta}{4}+3\frac{\cos\vartheta}{\vartheta^3}-3\frac{\sin\vartheta}{\vartheta^5}\right),\end{aligned} \tag{28}$$

wo

$$\vartheta = \frac{2\pi r_{ij}}{c} \nu_s. \tag{29}$$

Aus (27) finden wir also, indem wir als Integrationsvariable ϑ statt ν_s einführen:

$$K = -\sum_{ij} \frac{e_i e_j}{\pi r_{ij}} \left\{ (\gamma_i \gamma_j) \int_0^\infty \left(\frac{\sin\vartheta}{\vartheta} + \frac{\cos\vartheta}{\vartheta^2} - \frac{\sin\vartheta}{\vartheta^3} \right) d\vartheta \right.$$

$$\left. - \frac{(\gamma_i r_{ij})(\gamma_j r_{ij})}{r_{ij}^2} \cdot \int_0^\infty \left(\frac{\sin\vartheta}{\vartheta} + \frac{3\cos\vartheta}{\vartheta^2} - 3\frac{\sin\vartheta}{\vartheta^3} \right) d\vartheta \right\}. \tag{30}$$

Die beiden Integrale haben die Werte $+\pi/4$ und $-\pi/4$. Wir finden also

$$K = -\sum_{ij} \frac{e_i e_j}{4 r_{ij}} \left\{ (\gamma_i \gamma_j) + \frac{(\gamma_i r_{ij})(\gamma_j r_{ij})}{r_{ij}^2} \right\}. \tag{31}$$

In dieser Formel ist eine unendlich große konstante Selbstenergie der Elektronen enthalten[1]). Sehen wir von dieser Konstanten ab, so finden wir als Ausdruck für die Wechselwirkung von zwei Elektronen:

$$-\frac{e_i e_j}{2 r_{ij}} \left\{ (\gamma_i \gamma_j) + \frac{(\gamma_i r_{ij})(\gamma_j r_{ij})}{r_{ij}^2} \right\}, \tag{32}$$

welche mit der Breitschen Wechselwirkung identisch ist.

§ 3. Ableitung der Møllerschen Formel aus der Quantenelektrodynamik. Als Ausgangspunkt nehmen wir wieder die Hamiltonfunktion (11), wobei wir uns auf den Fall von zwei Partikeln 1 und 2 beschränken. Wir fassen aber diesmal die Coulombenergie $e_1 e_2 / r_{12}$ als Störung auf, so daß die ungestörte Hamiltonfunktion

$$H_0 = \sum_s \left(\frac{1}{2} p_s^2 + 2\pi^2 \nu_s^2 q_s^2 \right) + \sum_{i=1}^{2} (-c(\gamma_i p_i) - mc^2 \delta_i) \tag{33}$$

ist. Die Quantenzustände des ungestörten Systems sind durch die Quantenzahlen $n_1 n_2$ der Elektronen und die Quantenzahlen der Strahlungsoszillatoren definiert. Wir interessieren uns für den Übergang:

$$n_1 n_2 0 \ldots 0 \ldots \to n_1' n_2' 0 \ldots 0 \ldots \tag{34}$$

Dieser Übergang kann einmal auf direktem Wege durch die Coulombsche Wechselwirkung hervorgerufen werden oder aber durch den Mechanismus,

---

[1]) Diese hebt die elektrostatische Selbstenergie genau auf. Man muß aber nicht denken, daß dadurch die Schwierigkeiten der unendlichen Selbstenergie beseitigt wären. Man findet wieder eine unendlich große Selbstenergie eines freien Elektrons, wenn man die Diagonalelemente von (23) berechnet und dabei ν_{mn} nicht vernachlässigt und als Zwischenzustand m auch Zustände negativer Energie betrachtet.

den wir im vorigen Paragraphen diskutiert haben, auf dem Umweg über einen Zwischenzustand

$$m_1 m_2 0 \ldots 1_s \ldots \tag{35}$$

Dem ersten Prozeß entsprechen die Matrixelemente

$$\left(\frac{e_1 e_2}{r_{12}}\right)_{n_1 n_2}^{n_1' n_2'}, \tag{36}$$

dem zweiten Prozeß nach (23)

$$K_{n_1 n_2}^{n_1' n_2'} = -\frac{c^2}{\pi \Omega} \sum_{m_1 m_2 s} \frac{Q_{m_1 m_2}^{n_1' n_2'}(s)\, Q_{n_1 n_2}^{m_1 m_2}(s)}{\nu_s (\nu_s + \nu_{m_1 n_1} + \nu_{m_2 n_2})}. \tag{37}$$

Es ist konsequent, im ersten Falle sich auf die erste Näherung zu beschränken und im zweiten Falle bis zur zweiten zu gehen, weil (36) und (37) beide proportional zu $e_1 e_2$ sind.

Wir wollen jetzt die Matrixelemente (37) berechnen. Wir bemerken zunächst, daß $Q(s)$ [vgl. (18)] aus zwei Summanden $Q(1\,s)$ und $Q(2\,s)$ besteht, von denen jeder nur von den Koordinaten *eines* Elektrons abhängt. Da die ungestörten Eigenfunktionen Produkte von Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen sind, können die Matrixelemente von $Q(s)$ nur solchen Übergängen entsprechen, bei denen ein einziges Elektron springt. Dadurch reduziert sich die Summe über $m_1 m_2$ auf zwei Glieder: $m_1 m_2 = n_1 n_2'$ und $m_1 m_2 = n_1' n_2$. (37) wird dann

$$K_{n_1 n_2}^{n_1' n_2'} = -\frac{c^2}{\pi \Omega} \sum_s \frac{Q_{n_1' n_1}(1\,s)\, Q_{n_2' n_2}(2\,s)}{\nu_s} \left(\frac{1}{\nu_s + \nu_{n_1' n_1}} + \frac{1}{\nu_s + \nu_{n_2' n_2}}\right). \tag{38}$$

$Q(1\,s)$ hat die Form [vgl. (18) und l. c. (147)]:

$$Q(1\,s) = \frac{e_1}{2i} (\gamma_1 A_s) \left[e^{\frac{2\pi i \nu_s}{c}(\alpha_s r_1) + i\beta_s} - e^{-\frac{2\pi i \nu_s}{c}(\alpha_s r_2) - i\beta_s}\right]. \tag{39}$$

Die Eigenfunktionen der Zustände n_1 und n_1' schreiben wir in die Form

$$u_1 = \frac{a_1}{\sqrt{\Omega}} e^{\frac{2\pi i}{h}(p_1 r_1)}, \qquad u_1' = \frac{a_1'}{\sqrt{\Omega}} e^{\frac{2\pi i}{h}(p_1' r_1)}, \tag{40}$$

wo die a vierkomponentige Konstanten darstellen, die auf Eins normiert sind.

Die Matrixelemente von $Q(1\,s)$ sind also nur dann von Null verschieden, wenn

$$\frac{h \nu_s}{c} \alpha_s = \pm (p_1 - p_1'). \tag{41}$$

Ihre Werte sind in diesem Falle

$$\mp \frac{e_1}{2i} (\bar{a}_1' \gamma_1 a_1, A_s)\, e^{\mp i\beta_s}. \tag{42}$$

Für $Q(2s)$ bekommen wir einen entsprechenden Ausdruck. Da man nun eine Mittelung über die Phasen β_s vorzunehmen hat, liefern von Null verschiedene Beiträge nur die Glieder, für welche das Vorzeichen in $Q(1s)$ und $Q(2s)$ entgegengesetzt ist. Es ist also

$$\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_1' = -(\mathfrak{p}_2 - \mathfrak{p}_2') = \pm \frac{h\nu_s}{c}\mathfrak{A}_s, \qquad \nu_s = \frac{c}{h}|\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_1'|, \tag{43}$$

$$K_{n_1 n_2}^{n_1' n_2'} = -\frac{e_1 e_2 h^2}{4\pi\Omega}\sum_s \frac{(\widetilde{a}_1'\gamma_1 a_1, A_s)(\widetilde{a}_2'\gamma_2 a_2, A_s)}{|\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_1'|} \cdot \left(\frac{1}{|\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_1'| + \frac{(E_1' - E_1)}{c}} + \frac{1}{|\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_1'| + \frac{(E_2' - E_2)}{c}}\right). \tag{44}$$

Wegen (43) besteht die Summe über s nur noch aus vier Gliedern, entsprechend dem doppelten Vorzeichen in (43) und zwei zueinander senkrechten Polarisationsrichtungen. Statt über s zu summieren, können wir also über alle Richtungen des Einheitsvektors A_s senkrecht zu $\mathfrak{p} - \mathfrak{p}'$ mitteln und mit 4 multiplizieren. Führen wir das aus und beachten wir noch, daß wegen des Energiesatzes

$$E_1 - E_1' = E_2' - E_2,$$

so finden wir:

$$K_{n_1 n_2}^{n_1' n_2'} = -\frac{e_1 e_2 h^2}{\pi\Omega}\left[(\widetilde{a}_1'\gamma_1 a_1, \widetilde{a}_2'\gamma_2 a_2) - \frac{(\widetilde{a}_1'\gamma_1 a_1, \mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_1')(\widetilde{a}_2'\gamma_2 a_2, \mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_1')}{(\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_1')^2}\right] \cdot \frac{1}{(\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_1')^2 - \left(\frac{E_1 - E_1'}{c}\right)^2}. \tag{45}$$

Wir müssen noch zu (45) das Matrixelement (36) addieren; dieses hat nach Møller den Wert:

$$\left(\frac{e_1 e_2}{r_{12}}\right)_{n_1 n_2}^{n_1' n_2'} = \frac{e_1 e_2 h^2}{\pi\Omega}\frac{(\widetilde{a}_1' a_1)(\widetilde{a}_2' a_2)}{(\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_1')^2}. \tag{46}$$

Die Summe ist:

$$\left.\begin{aligned} H_{n_1 n_2}^{n_1' n_2'} &= K_{n_1 n_2}^{n_1' n_2'} + \left(\frac{e_1 e_2}{r_{12}}\right)_{n_1 n_2}^{n_1' n_2'}, \\ &= \frac{e_1 e_2 h^2}{\pi\Omega}\cdot\frac{(\widetilde{a}_1' a_1)(\widetilde{a}_2' a_2) - (\widetilde{a}_1'\gamma_1 a_1, \widetilde{a}_2'\gamma_2 a_2)}{(\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_1')^2 - \left(\frac{E_1 - E_1'}{c}\right)^2} + \frac{e_1 e_2 h^2}{\pi\Omega\,|\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_1'|^2} \\ &\quad \cdot \frac{-\left(\frac{E_1 - E_1'}{c}\right)^2 (\widetilde{a}_1' a_1)(\widetilde{a}_2' a_2) + (\widetilde{a}_1'\gamma_1 a_1, \mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_1')(\widetilde{a}_2'\gamma_2 a_2, \mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_1')}{(\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_1')^2 - \left(\frac{E_1 - E_1'}{c}\right)^2} \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

Der erste Summand der rechten Seite ist genau die Møllersche Wechselwirkungsenergie. Wir müssen also beweisen, daß der zweite Summand verschwindet. Wir schreiben zunächst diesen Summand in symmetrischer Form mit Benutzung des Energie- und Impulssatzes:

$$\text{Faktor} \cdot \left[+ \frac{E_1 - E_1'}{c} (\tilde{a}_1' a_1) \frac{E_2 - E_2'}{c} (\tilde{a}_2' a_2) - (\tilde{a}_1' \gamma_1 a_1, \mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_1') (\tilde{a}_2' \gamma_2 a_2, \mathfrak{p}_2 - \mathfrak{p}_2') \right]. \quad (48)$$

Um zu beweisen, daß dies verschwindet, genügt es zu zeigen, daß

$$(E_1 - E_1') \tilde{a}_1' a_1 = - c (\tilde{a}_1' \gamma_1 a_1, \mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_1') \quad (49)$$

und eine entsprechende Gleichung für die zweite Partikel gilt. (49) folgt aber sofort aus der Diracgleichung

$$E_1 a_1 = - c (\mathfrak{p}_1 \gamma_1 a_1) - m_1 c^2 \delta_1 a_1 \quad (50)$$

und der entsprechenden Gleichung für $\tilde{a}_1'$.

Man überzeugt sich übrigens leicht, daß die Møllersche Formel sich in genau der gleichen Weise ableiten läßt, wenn eine der Partikeln gebunden ist.

Es ist befriedigend, daß in unserer Näherung keine Strahlung emittiert wird. Man könnte an sich denken, daß Prozesse möglich sind, bei denen die beiden Elektronen ihre Zustände ändern und zwei Quanten emittiert werden. Bei solchen Prozessen müßte man aber zweimal den Impulssatz befriedigen (der Impuls des einen Quants muß gleich der Impulsänderung des einen Elektrons sein, und dasselbe gilt für das andere Quant und das andere Elektron) und einmal den Energiesatz. Das ist aber unmöglich, sofern im Endzustand keines der Elektronen eine negative Energie hat.

Der eine von uns (H. Bethe) möchte der Rockefeller Foundation für die Gewährung eines Stipendiums danken, das ihm den Aufenthalt in Rom ermöglicht hat.

Rom, Institut für theoretische Physik.

Über den inversen Starkeffekt bei den zweiten Gliedern der Hauptserien von Rubidium und Cäsium.

Von **Y. T. Yao** aus Tientsin, zurzeit in Potsdam.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juni 1932.)

An den zweiten Gliedern der Hauptserien von Rb und Cs wird mit einer bereits früher beschriebenen Versuchsanordnung der Starkeffekt in Absorption gemessen. Es ergeben sich Rotverschiebungen, die dem Quadrat der Feldstärke proportional sind. Bei Cs verschieben sich beide Komponenten der Hyperfeinstruktur um denselben Betrag. Bei der Cs-Linie λ 4555 ergibt sich eine erhebliche Verstärkung der Absorption im elektrischen Felde. Die Ergebnisse werden mit der Theorie verglichen.

1. Einleitung. Untersuchungen des Starkeffektes in Absorption wurden zuerst von Ladenburg[1]) durchgeführt, der bei den *D*-Linien des Natriums für die π-Komponenten eine Rotverschiebung von 0,025 Å bei einer Feldstärke von 160000 Volt/cm nachwies. Seitdem ist die Methode von verschiedenen Forschern[2]) mit Erfolg angewandt worden. Grotrian und Ramsauer[3]) konstruierten eine Apparatur, die es ihnen ermöglichte, den inversen Starkeffekt auch an den höheren Gliedern der Hauptserie von Kalium und Natrium zu untersuchen. In allen diesen Fällen ergab sich eine lineare Beziehung zwischen den beobachteten Verschiebungen und dem Quadrat der elektrischen Feldstärke, und die Größen der Verschiebungen waren qualitativ in Übereinstimmung mit den nach den Theorien von Becker[4]) und Thomas[5]) auf der Grundlage der alten Quantentheorie berechneten Beträgen.

Es erschien wünschenswert und wichtig, die Beobachtungen auch auf Rubidium und Cäsium auszudehnen, um so die für die Alkalimetalle vorliegenden Beobachtungsdaten zu vervollständigen und damit vielleicht auch den Anstoß zu einer genaueren theoretischen Behandlung des Problems auf Grund der Quantenmechanik zu geben. Vorausgreifend sei bemerkt, daß wir bei Rubidium ganz analoge Erscheinungen wie bei Kalium gefunden

---

[1]) R. Ladenburg, Schles. Ges. f. vaterl. Kultur, 24. Februar 1914; ZS. f. Phys. **28**, 51, 1924.

[2]) Ausführliche Literaturangaben siehe bei R. Ladenburg, Phys. ZS. **30**, 369, 1929 sowie in Ladenburgs Artikel „Starkeffekt" in Müller-Pouillet, II, Optik, S. 2254.

[3]) W. Grotrian u. G. Ramsauer, Phys. ZS. **28**, 846, 1927; W. Grotrian, ZS. f. Phys. **49**, 541, 1928.

[4]) R. Becker, ZS. f. Phys. **9**, 332, 1922.

[5]) W. Thomas, ebenda **34**, 586, 1925.

haben und daß sich bei Cäsium einige neuartige Erscheinungen im Zusammenhang mit der Hyperfeinstruktur ergeben.

2. Herstellung der Metalle. Rb und Cs wurden durch Reduktion aus ihren Chloriden[1]) hergestellt. Eine Mischung des betreffenden Chlorids mit Calciumspänen wurde in einen Eisenzylinder eingefüllt. Dieser wurde in ein Rohr aus Supremaxglas eingeschmolzen, das an einem Ende mit einer Reihe von abschmelzbaren Auffangröhren versehen war. Die Glasapparatur wurde evakuiert und dann mit einem elektrischen Ofen auf 600 bis 650° C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird das Chlorid allmählich reduziert, das Alkalimetall destilliert in die Auffangröhren, die dann abgeschmolzen wurden.

Um das Metall in die Versuchsapparatur einzuführen, wurde eine von v. Angerer[2]) beschriebene Methode benutzt. Die Auffangröhrchen wurden zunächst in fester Kohlensäure abgekühlt. Dann wurden sie aufgesprengt und schnell in das Versuchsrohr eingeführt, durch das während dieser Manipulationen ein Strom von Kohlensäure geleitet wurde. Das Versuchsrohr wurde so schnell wie möglich zugekittet und sofort evakuiert. Auf diese Weise gelang es, die Bildung von Oxyden auf ein Minimum zu reduzieren.

3. Apparatur. Die Apparatur war dieselbe wie die von Grotrian und Ramsauer beschriebene, so daß sich hier ein Eingehen auf Einzelheiten erübrigt. Es sei daher nur an das Prinzipielle erinnert. Die Apparatur genügt folgenden Ansprüchen: a) Die absorbierende Dampfschicht soll lang genug sein, um die höheren Glieder der Absorptionsserien bei so kleinen Drucken beobachten zu können, bei denen sich noch hohe Feldstärken im Dampfraum aufrechterhalten lassen. b) Der zur Erzeugung des Feldes dienende Kondensator soll über die ganze Länge der absorbierenden Dampfschicht einen möglichst genau konstanten Plattenabstand haben. a) wurde erreicht durch Wahl einer absorbierenden Schicht von etwa 80 cm Länge, b) durch Konstruktion eines gegen Durchbiegung sehr stabilen Kondensators aus Stahlschienen mit T-förmigem Querschnitt. Der Abstand der Platten ist genau einjustierbar und betrug bei den vorliegenden Experimenten 1,65 mm.

---

[1]) J. C. McLennan u. D. S. Ainslie, Proc. Roy. Soc. London (A) **103**, 304, 1923. Für genauere Angaben über praktische Einzelheiten bei der Durchführung des Verfahrens bin ich Herrn K. W. Meissner zu Dank verpflichtet.

[2]) E. v. Angerer, Handbuch der Experimentalphysik von W. Wien u. F. Harms, Bd. 1, S. 344.

Das Absorptionsrohr wurde mit einem elektrischen Ofen geheizt, die Heizwicklungen waren so geschaltet, daß die Temperaturen in der Mitte und an den Enden des Rohres unabhängig voneinander verändert werden konnten. Die Temperaturen wurden mit Thermoelementen gemessen und während der Aufnahmen konstant gehalten. Als günstige Ofentemperaturen ergaben sich für Rubidium 135 bis 140° C, für Cäsium 115 bis 120° C.

Die optische Anordnung war die bei Absorptionsversuchen übliche. Als Lichtquelle diente der positive Krater eines mit etwa 30 Amp. betriebenen Kohlebogens. Diese Lichtquelle hat den Nachteil, daß sie außer dem kontinuierlichen Spektrum Banden, insbesondere die Cyanbanden, enthält. Diese fallen gerade in den Bereich verschiedener der zu untersuchenden Absorptionslinien; die durch sie verursachte Störung ist aber belanglos, solange auf eine photometrische Auswertung der Beobachtungsresultate verzichtet wird. Die Benutzung einer streng kontinuierlichen Lichtquelle erwies sich als unmöglich, da die Expositionszeiten z. B. bei Benutzung einer Wolframbogenlampe schon zu lang wurden.

Zur Erzeugung des Feldes diente ein Hochspannungsgleichrichter, dessen mit einem Voltmeter gemessene Spannung durch Regulierung von Widerständen im Primärkreis konstant gehalten wurde.

Die Versuche gingen in der Weise vor sich, daß zunächst bei steigender Temperatur Probeaufnahmen gemacht wurden, bis die zu untersuchenden Linien in richtiger Intensität vorhanden waren. Dann wurden kurz hintereinander auf derselben Platte zwei Aufnahmen gemacht, die eine mit Feld, die andere ohne Feld, wobei einmal die obere, das andere Mal die untere Hälfte der Platte abgeblendet wurde, so daß die Aufnahmen mit und ohne Feld dicht aneinandergrenzten. Alle Aufnahmen wurden in der zweiten Ordnung eines Rowland-Konkavgitters von 6,5 m Krümmungsradius gemacht. Die Dispersion in der Gegend λ 4201 bis 4215 Å betrug 1,279 Å/mm und in der Gegend λ 4555 bis 4593 Å 1,285 Å/mm. Die Spaltweite war 0,01 mm.

4. Ergebnisse. Die experimentellen Ergebnisse für die zweiten Glieder der Hauptserien von Rubidium und Cäsium sind in den Fig. 1 und 2 dargestellt. Ordinaten sind die Verschiebungen in Wellenzahlen (cm^{-1}), Abszissen die Quadrate der Feldstärken, auf der Abszissenachse sind auch die Feldstärken selbst angegeben, bei denen die Aufnahmen gemacht wurden. Wie man sieht, liegen alle Beobachtungspunkte gut auf geraden Linien. Die Verschiebung der kurzwelligen Dublettkomponente ist größer als die der langwelligen, sowohl für Rb wie für Cs. Bei Rb ließ sich feststellen, daß die Linie λ 4201 ($\nu = 5\,{}^2S_{1/2} - 6\,{}^2P_{3/2}$) bei höheren Feld-

stärken auf der langwelligen Seite etwas diffus erschien. Dies rührt offensichtlich daher, daß diese Linie, wie es nach der Theorie zu erwarten ist, mit wachsender Feldstärke in zwei Komponenten aufspaltet. Von 72700 Volt/cm an ließ sich auch die Verschiebung der schwächeren Komponente allerdings nur mit geringer Genauigkeit messen. Die beiden erhaltenen Meßpunkte liegen, wie Fig. 1 zeigt, nahezu auf einer geraden Linie.

Bei Cäsium muß die Hyperfeinstruktur der Linien berücksichtigt werden (bei Rb ist sie zu eng, um mit dem Gitter beobachtbar zu sein). Nach Jackson[1]) beträgt die Hyperfeinstruktur des $6\,^2S$-Terms $\Delta\nu = 0{,}304\ \mathrm{cm}^{-1}$. Der Wert, den wir aus unseren Messungen an den gut getrennten Einzelkomponenten der Linien λ 4593 und 4555 ableiten,

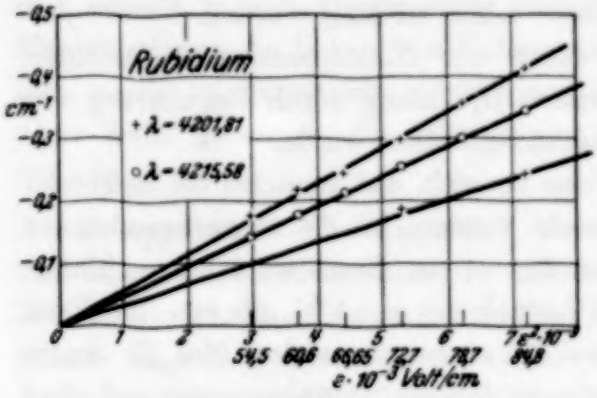


Fig. 1.

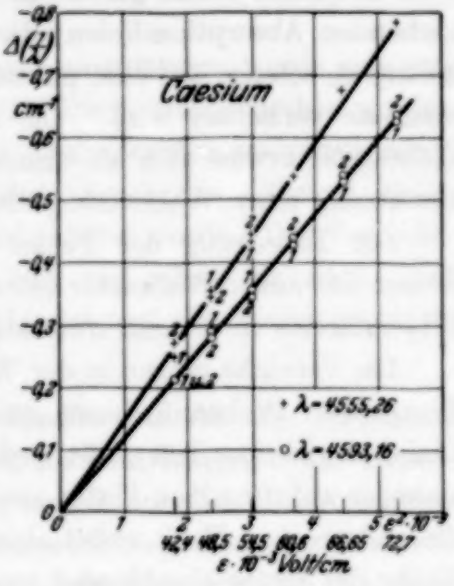


Fig. 2.

ist etwa 8% höher und beträgt $\Delta\nu = 0{,}328\ \mathrm{cm}^{-1}$. Es kann nicht gesagt werden, worauf diese Abweichung zurückzuführen ist, die offensichtlich größer ist als die möglichen Fehler unserer Messung.

Von Interesse ist nun das Verhalten der Feinstrukturkomponenten im elektrischen Felde. Soweit wir bei der von uns erreichten Meßgenauigkeit haben feststellen können, verschiebt sich jede der beiden Feinstrukturkomponenten im Felde um denselben Betrag nach Rot, wobei die Frequenzdifferenz konstant bleibt. Fig. 2 zeigt dies deutlich. Die mit 1 und 2 bezeichneten Beobachtungspunkte beziehen sich auf die Einzelkomponenten der Hyperfeinstruktur. Dies Beobachtungsergebnis wird bei Betrachtung des Niveauschemas der Fig. 3 verständlich.

---

[1]) D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 432, 1928.

Bekanntlich entsteht die Hyperfeinstrukturaufspaltung durch die Wechselwirkung zwischen dem Kernspin i [für Cs ist nach Kopfermann[1]) $i = {}^7/_2$] und dem Gesamtimpulsmoment j der Elektronenhülle. Diese Wechselwirkung ist groß für den $6\,{}^2S$-Term, dagegen klein für die $7\,{}^2P$-Terme, so daß die beobachtete Hyperfeinstrukturaufspaltung der Linien praktisch vollständig vom $6\,{}^2S$-Term herrührt. Dagegen wird durch die hier verwendeten elektrischen Felder der $6\,{}^2S$-Term nicht merkbar beeinflußt, sondern die Verschiebung der Linien in elektrischen Feldern rührt lediglich von der Verschiebung der ^2P-Terme her. In Fig. 3 entsprechen die gestrichelten Niveaus und Linien dem Zustand ohne Feld, die ausgezogenen dem Zustand mit Feld. So erklärt sich zwanglos die beobachtete gleichmäßige Rotverschiebung der Hyperfeinstrukturkomponenten. Bei der Linie $\lambda\,4555$ wäre in Analogie zu den Beobachtungen bei K und Rb im elektrischen Felde eine Aufspaltung jeder Hyperfeinstrukturkomponente in zwei verschiedene stark verschobene Einzelkomponenten zu erwarten. Eine solche Aufspaltung haben wir nicht feststellen können. Dies mag vielleicht daran liegen, daß die Rotverschiebungen der beiden Komponenten nicht sehr verschieden sind, vielleicht entzieht sich diese Aufspaltung aber auch der Beobachtung infolge eines Intensitätseffektes, der bei Cs neuartig in Erscheinung tritt.

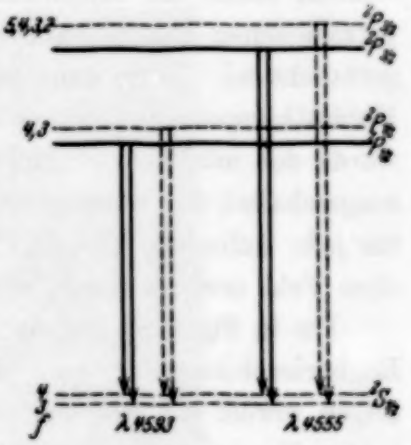


Fig. 3.
Niveauschema des Cs-Dubletts mit Hyperfeinstrukturaufspaltung des Grundtermes.
— — — ohne Feld.
——— mit Feld.

Während nämlich bei allen bisher untersuchten Alkalien von Na bis Rb die Intensität der Absorptionslinien ohne und mit Feld dieselbe bleibt, soweit sich das ohne genaue Messung aus dem Aussehen der Linien beurteilen läßt, ergibt sich für die Cs-Linie $\lambda\,4555$ ein ganz erheblicher Anstieg der Intensität mit wachsender Feldstärke.

Bei 73 kV/cm, der höchsten von uns erreichten Feldstärke, ist die Intensitätsänderung so stark, daß auf der Aufnahme mit Feld die beiden Komponenten der Hyperfeinstruktur zu einem breiten Absorptionsbande verschmelzen, während auf der Aufnahme ohne Feld die Hyperfeinstrukturkomponenten als schmale, sehr scharfe Linien vorhanden sind. Infolge

[1]) H. Kopfermann, ZS. f. Phys. **73**, 437, 1931.

dieser Verbreitung lassen sich bei den höheren Feldstärken die Verschiebungen der Einzelkomponenten der Hyperfeinstruktur nicht mehr messen, sondern nur noch die Verschiebung von Mitte zu Mitte ohne und mit Feld. Dementsprechend ist in Fig. 2 bei λ 4555 für die drei größten Feldstärken nur ein Meßpunkt eingetragen.

Bei der Linie λ 4593 ist eine Intensitätsänderung im Felde, wenn überhaupt, so nur in viel geringerem Maße vorhanden. Dieser Unterschied in dem Verhalten der beiden Dublettkomponenten auf derselben Platte schließt sofort die Möglichkeit aus, daß dieser Intensitätsanstieg durch verschiedenen Dampfdruck bei der Aufnahme mit und ohne Feld vorgetäuscht sei. Denn dann müßten, wie z. B. Bevan[1]) gezeigt hat, beide Dublettkomponenten in gleicher Weise beeinflußt werden. Außerdem wurde der mögliche Einfluß einer Änderung des Dampfdruckes dadurch ausgeschaltet, daß während der Gesamtdauer der Exposition von 10 Minuten für jede Aufnahme abwechselnd 2 Minuten mit Feld und dann 2 Minuten ohne Feld usw. exponiert wurde.

Die in Fig. 4 wiedergegebenen Registrierkurven, die mit einem Zeiss-Registrierphotometer bei 20facher Vergrößerung hergestellt wurden, zeigen sowohl die Rotverschiebung wie auch die Intensitätsänderung der beiden Komponenten von λ 4555 im elektrischen Felde. (Analoge Photometerkurven der Rb-Linien zeigen keinen derartigen Intensitätseffekt.) Weiterhin erkennt man aus den Photometerkurven von λ 4593, daß im Felde die kurzwellige Komponente der Hyperfeinstruktur stärker erscheint als die langwellige. Ohne Feld ist das umgekehrte der Fall. Die Realität dieser Beobachtung muß aber noch durch weitere Versuche sichergestellt werden. Denn es handelt sich bei den wiedergegebenen Kurven nicht um eine quantitative Photometrierung. Es wäre nicht ausgeschlossen, daß diese Änderung des Intensitätsverhältnisses durch die Überlagerung des kontinuierlichen Spektrums durch die Bandenlinien des Bogens vorgetäuscht wird.

Dagegen scheint uns die Änderung der Gesamtintensität der Linie λ 4555 im elektrischen Felde sichergestellt. Es kann sich hier nicht um eine nur scheinbare Änderung der Intensität bei gleichbleibender Gesamtabsorption handeln. Eine solche könnte zwar hervorgerufen werden durch eine Verbreiterung der Absorptionslinien infolge der unvermeidlichen Schwankungen der Feldstärke. Dann müßte aber ein Effekt von ähnlicher Stärke auch bei der Linie λ 4593 auftreten, was nicht der Fall ist.

---

[1]) P. V. Bevan, Proc. Roy. Soc. London (A) **86**, 320, 1912.

Die Erklärung für die Intensitätszunahme der Linie λ 4555 mit wachsender Feldstärke kann wohl nur in der Annahme gesucht werden, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten sich mit der Feldstärke ändern. Dies erscheint zunächst überraschend, da im allgemeinen im elektrischen Felde nur die Übergangswahrscheinlichkeiten „verbotener" Linien zunehmen, während es sich hier um die normalen Hauptserienlinien handelt. Herr Grotrian äußerte die Ansicht, daß die Intensitätsänderung in der

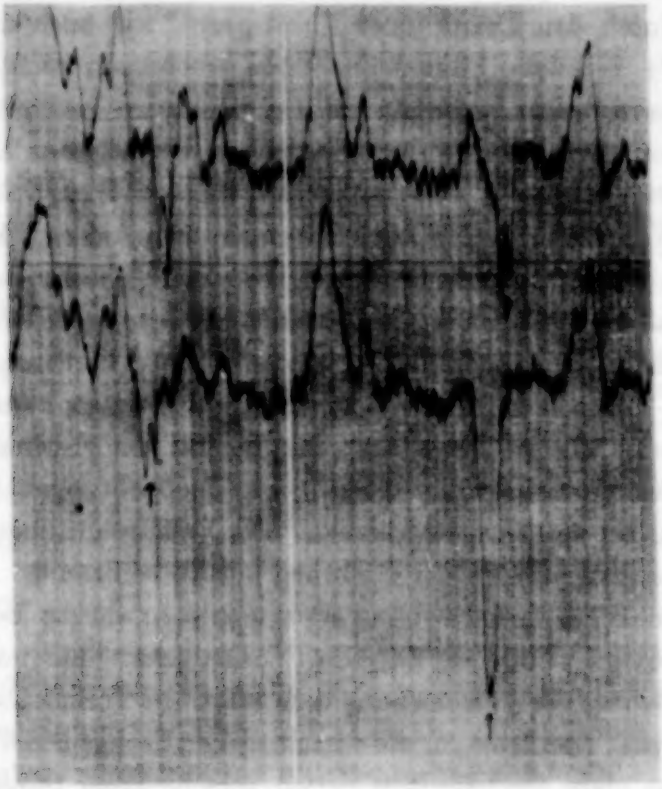


Fig. 4.
Obere Kurve ohne Feld, untere Kurve mit Feld.
Feldstärke 66,6 kV/cm.
(Die nach oben gerichteten Zacken im kontinuierlichen Spektrum rühren von den Bandenlinien des Kohlebogens her.)

Weise mit der Hyperfeinstruktur zusammenhängen könne, daß im elektrischen Felde verbotene Hyperfeinstrukturkomponenten auftreten. In der Tat zeigt eine genauere Diskussion des Niveauschemas der Hyperfeinstruktur, daß bei λ 4555 solche verbotenen Komponenten möglich sind, bei λ 4593 dagegen nicht. Jedoch sei diese Ansicht hier nur mit Vorbehalt wiedergegeben.

Sehr nahe liegt es, anzunehmen, daß die sehr stark abweichenden Resultate verschiedener Beobachter[1]) für das Intensitätsverhältnis der Linien λ 4593 und 4555 wenigstens teilweise auf den hier festgestellten Intensitätseffekt zurückzuführen sind. Bei Beobachtung in Emission werden ja im allgemeinen Selbstumkehr und Selbstabsorption die entscheidenden Fehlerquellen sein, doch können in einem Lichtbogen, wie ihn z. B. Sambursky[2]) verwendet, selbst bei kleiner Stromstärke Ionenfelder vorhanden sein, die das Intensitätsverhältnis verfälschen. Aber auch die von Füchtbauer[3]) verwendete Absorptionsmethode bei Verbreiterung der Linien durch den Druck eines Zusatzgases, wie auch die von Kohn und Jakob[1]) benutzte Flammenmethode erscheinen nicht mehr völlig einwandfrei, wenn man bedenkt, daß die die Linien verbreiternden molekularen Felder auch das Intensitätsverhältnis beeinflussen können.

5. Vergleich mit der Theorie. Von den theoretischen Untersuchungen, die wir zum Vergleich mit den Beobachtungen heranziehen können, kommt nur die Arbeit von Thomas in Frage. Beckers Theorie basiert auf der Annahme, daß die Abweichung des Atomfeldes von einem Coulombschen durch die Hinzunahme eines Störungspotentials c/r^3 berücksichtigt werden kann, wobei c aus dem Termdefekt bestimmt werden kann. Während die Beckersche Theorie Resultate gibt, die für die D-Linien des Na in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Beobachtungen sind, versagt sie vollständig bei den übrigen Alkalien. Die Diskrepanz liegt nicht nur in der Größe, sondern auch in der Richtung der Verschiebung. Sie läßt von Kalium an eine Violettverschiebung erwarten, während die Beobachtungen durchweg Rotverschiebungen ergeben. Außerdem sollte nach Beckers Theorie der Betrag der Verschiebung dem relativen Termdefekt umgekehrt proportional sein. Dies trifft für die verschiedenen Serien derselben Substanz zu, aber sicher nicht für dieselben Serien verschiedener Substanzen. Der Grund dieses Versagens liegt darin, daß in Beckers Formel nicht die richtigen Hauptquantenzahlen eingeführt sind.

Thomas' Behandlung des quadratischen Starkeffektes der Alkalien ist analog zu Larmors Behandlung des Zeemaneffektes. Unter Zugrundelegung des Landéschen Atommodells führte Thomas vier Grundfrequenzen für das emittierende Atom ein: ω_1 ist die Keplerfrequenz, ω_2 die Perihelfrequenz, ω_3 die Frequenz der inneratomaren Präzession und ω_4 die Frequenz der durch das äußere Feld erzwungenen Präzession. Nach Thomas

[1]) Literatur siehe bei H. Kohn u. H. Jakob, Phys. ZS. **27**, 819, 1926.
[2]) S. Sambursky, ZS. f. Phys. **49**, 731, 1928.
[3]) Chr. Füchtbauer u. H. Meier, Phys. ZS. **27**, 853, 1926.

ergibt sich ein rein quadratischer Effekt nur innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Theorie, wenn $\omega_2 + \tau\omega_3 \sim \omega_2 \gg \omega_4$ ist, d. h. wenn das Elektron innerhalb einer Periode der erzwungenen Präzession zahlreiche Perihelumläufe ausgeführt hat. Um quantitative Ergebnisse zu erhalten, müssen plausible Annahmen über ω_2/ω_1 und $d/dk\,(\omega_2/\omega_1)$ gemacht werden, wobei k die azimutale Quantenzahl bedeutet. Hierin liegt die Anpassungsfähigkeit, aber auch die Unbestimmtheit der Thomasschen Gleichung.

Wir haben die Berechnungen für die hier beobachteten Linien durchgeführt und geben die Ergebnisse (einschließlich K) in Tabelle 1.

Tabelle 1.
Rotverschiebung bei 100 kV/cm.

Element	λ	$n_{eff.}$	$\frac{\omega_2}{\omega_1}$	$\frac{d}{dk}\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)$	$\Delta\lambda$ in Å (ber. nach Thomas)	$\Delta\lambda$ in Å (beob.)
K . . .	4044,14	3,29	0,7	— 0,03	Komponente II 0,091 „ I 0,039	Komponente II 0,0725 „ I 0,035
	4047,201				0,068	0,061
Rb . .	4201,82	3,34	0,7	— 0,03	Komponente II 0,107 „ I 0,046	Komponente II 0,102 „ I 0,06
	4215,56				0,08	0,086
Cs . .	4555,26	3,41	0,85	— 0,086	Komponente II 0,327	Komponente II 0,310
	4593,16				0,187	0,247

Die Werte von $d/dk\,(\omega_2/\omega_1)$ für K und Cs sind nach Thomas [Gleichung (14c)] berechnet, wobei der mittlere Abstand Elektron—Kern für die äußeren Elektronenschalen bei K^+ zu 0,82 Å, bei Cs^+ zu 1,48 Å angenommen wurde[1]). Der Wert von ω_2/ω_1 bei K ist bereits von Thomas selbst angegeben worden. Da die Beobachtungen zeigen, daß die Verschiebungen bei K und Rb nicht sehr verschieden sind, haben wir für Rb dieselben Annahmen gemacht. Der für Cs gewählte große Wert von ω_2/ω_1 entspringt der Überlegung, daß die große Rydbergkorrektion auf ein tieferes Eindringen des Leuchtelektrons in die Elektronenschalen hindeutet. Bei Berücksichtigung der Unsicherheit in den Parametern ω_2/ω_1 und $d/dk\,(\omega_2/\omega_1)$ in Thomas' Gleichung muß die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung als recht befriedigend bezeichnet werden, obwohl man derselben nicht zu viel Bedeutung beimessen darf. Es sei z. B. darauf hingewiesen, daß die Theorie von Thomas keine Erklärung gibt für die bei den

[1]) Siehe L. Pauling u. S. Goudsmit, The structure of line spectra, S. 36, 1930.

höheren Gliedern der Na-Hauptserie beobachtete Violettverschiebung, während Beckers Theorie den Sinn der Verschiebung richtig voraussagt, aber einen doppelt zu großen Betrag liefert.

Eine genaue quantenmechanische Behandlung des Problems wäre sehr erwünscht.

Zum Schluß möchte ich Herrn W. Grotrian, in dessen Laboratorium und auf dessen Anregung die Versuche durchgeführt wurden, meinen herzlichsten Dank für die mir gewährte hilfreiche Unterstützung sagen. Weiterhin bin ich Herrn cand. phil. K. Rothschild für aufopfernde Hilfeleistung bei den Beobachtungen, der China Foundation für ein research fellowship und der National Academy of Peiping, section of Physics, für finanzielle Unterstützung bei der Beschaffung einer Gaede-Diffusionspumpe aus Stahl zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Potsdam, Astrophysikalisches Observatorium, Juni 1932.

Anmerkung bei der Korrektur. Während der Drucklegung erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit des Herrn J. G. Kirkwood, „Erweiterung der Summensätze für Alkalien mit einer Anwendung auf den Starkeffekt", die in Kürze in der Physikalischen Zeitschrift erscheinen wird und deren Manuskript uns der Autor in liebenswürdiger Weise zugesandt hat. In dieser Arbeit werden auf quantenmechanischer Grundlage Formeln für den quadratischen Starkeffekt der Alkalilinien abgeleitet. Wir haben nach diesen Formeln die Rotverschiebungen für Rb und Cs berechnet und erhalten:

Element	λ	$\Delta\lambda$ in Å (ber. nach Kirkwood)	$\Delta\lambda$ in Å (beob.)
Rb	4201,82	Komponente II 0,129	0,102
		„ I 0,063	0,06
	4215,56	0,092	0,086
Cs	4555,26	Komponente II 0,339	0,310
	4593,16	0,24	0,247

Wie man sieht, muß die Übereinstimmung als recht gut bezeichnet werden, insbesondere, wenn man bedenkt, daß nun keine willkürlichen Zahlenwerte mehr in die Theorie eingehen.

Eine Bemerkung zur Zerstrahlungshypothese der Materie.

Von **H. Hönl** in Stuttgart.

(Eingegangen am 10. Juni 1932.)

Es wird eine relativistisch-invariante Formulierung der Zerstrahlungshypothese gegeben, welche den Erhaltungssätzen der Energie, des Impulses und der Ladung genügt. Die Methode wird außerdem zu einer kurzen Ableitung der Compton-Debyeschen Formel benutzt.

Im Zusammenhang mit den Fragen nach dem Ursprung der Höhenstrahlung und dem inneren Aufbau der Sterne (Eddington, Milne) ist die Hypothese der Zerstrahlung der Materie (Annihilation) vielfach diskutiert worden[1]). Nach Dirac[2]) kann man die Wahrscheinlichkeit der gleichzeitigen Zerstrahlung eines Protons und eines Elektrons berechnen, wenn man das Proton als eine „Lücke" in dem sonst gemäß dem Paulischen Prinzip voll besetzten Energiespektrum negativer Energie auffaßt, welches nach der Diracschen relativistischen Wellengleichung des Elektrons neben dem Spektrum positiver Energie auftritt, und den Zerstrahlungsvorgang als einen Übergang eines Elektrons aus einem Zustand positiver Energie in einen Zustand negativer Energie beschreibt. Um den Erhaltungssätzen für Energie und Impuls zu genügen, betrachtet Dirac die gleichzeitige Emission zweier Photonen, welche vom „Ruhsystem" der Teilchen aus beurteilt (in dem der Gesamtimpuls von Elektron und Proton verschwindet) in entgegengesetzt gleicher, aber sonst beliebiger Richtung emittiert werden und von denen jedes nahezu die Energie $h\nu = \frac{1}{2} mc^2$ besitzt, wenn m die Protonenmasse bedeutet[3]). Die auf diese Weise berechnete Häufigkeit der Zerstrahlungsprozesse ergibt sich größenordnungsmäßig als viel zu groß. Andererseits dürften die Messungen der durchdringendsten Komponenten der Höhenstrahlung nach Regener und Jeans[4]) vielleicht dafür sprechen, daß es sich bei diesen um die Zerstrahlung von α-Teilchen bzw. Protonen handelt, wobei die *gesamte* relativistische Energie mc^2 (m Protonen- oder α-Teilchenmasse) als Energie eines *einzelnen* Höhenstrahlquants zum Vorschein kommt. Diese Annahme scheint zunächst den Erhaltungssätzen zu widersprechen, da z. B. im Ruhsystem des zerstrahlenden Teilchens das Photon einen Impuls $h\nu/c = mc$ besitzt, während

[1]) Vgl. z. B. J. Jeans, Nature **128**, 18. Juli 1931.
[2]) P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **26**, 361, 1930.
[3]) Siehe auch J. Chadwick, Proc. Roy. Soc. London (A) **132**, 343, 1931.
[4]) E. Regener, ZS. f. Phys. **74**, 433, 1932; J. Jeans, l. c.

der Impuls vor der Zerstrahlung Null war. Ein einfacher Ausweg aus dieser Schwierigkeit liegt aber in der Annahme[1]), daß bei der Zerstrahlung mindestens *ein* weiteres materielles Teilchen beteiligt ist, das imstande ist, den Strahlungsrückstoß bei der Emission des Lichtquants aufzunehmen. Da es von vornherein nicht als selbstverständlich angesehen werden darf, daß sich Zerstrahlung von Materie mit den Erhaltungssätzen für Energie und Impuls in relativistisch-invarianter Weise vereinigen läßt, soll diese Frage unter den genannten Voraussetzungen vom Standpunkt der speziellen Relativitätstheorie kurz erörtert werden, ohne daß wir dabei auf die viel tiefer liegende quantentheoretische Frage nach der Häufigkeit solcher Prozesse eingehen.

Es ist ferner zu beachten, daß in der Relativitätstheorie auch die Ladung eines materiellen Systems eine Invariante ist; man wird daraus schließen, daß (von der noch fraglichen Existenz des Neutrons abgesehen) immer nur je ein Proton und je ein Elektron (bzw. ein α-Teilchen und zwei β-Teilchen) *zusammen* zerstrahlen können. Bei der folgenden Überlegung werde von dieser (nicht wesentlichen) Komplikation zunächst abgesehen.

1. Die Verhältnisse lassen sich am einfachsten übersehen, wenn man lauter invariante Beziehungen benutzt; dann gilt natürlich auch jede Folgerung aus diesen Beziehungen invariant. Wir nehmen allgemein an, daß zerstrahlende Partikel und Rückstoßpartikel im Augenblick der Zerstrahlung eine beliebige Relativgeschwindigkeit gegeneinander besitzen, und bezeichnen Energie, Impulsvektor und Ruhmasse des zerstrahlenden Teilchens mit E, $\mathfrak{p}$ und m, die entsprechenden Größen des Rückstoßteilchens vor der Zerstrahlung mit E_1, $\mathfrak{p}_1$ und M; nach der Zerstrahlung besitze das Lichtquant die Energie E_* und den Impuls $\mathfrak{p}_*$:

$$E_* = h\nu, \quad |\mathfrak{p}_*| = \frac{h\nu}{c}, \tag{1}$$

die entsprechenden Größen für die Rückstoßpartikel seien E_1' und $\mathfrak{p}_1'$. Dann gelten die gegenüber Lorentztransformationen invarianten Gleichungen:

$$\frac{1}{c^2}E^2 - \mathfrak{p}^2 - m^2c^2 = 0, \tag{2}$$

$$\frac{1}{c^2}E_1^2 - \mathfrak{p}_1^2 - M^2c^2 = 0, \tag{3}$$

$$\frac{1}{c^2}E_*^2 - \mathfrak{p}_*^2 = 0, \tag{4}$$

$$\frac{1}{c^2}E_1'^2 - \mathfrak{p}_1'^2 - M^2c^2 = 0. \tag{5}$$

[1]) Vgl. E. Regener, l. c., Anm. 2, S. 454.

(4) folgt unmittelbar aus (1) und bringt zum Ausdruck, daß ein Lichtquant zwar Energie und Impuls, aber keine Masse besitzt. Die Erhaltungssätze verlangen:

$$E + E_1 = E_* + E_1', \tag{6a}$$

$$\mathfrak{p} + \mathfrak{p}_1 = \mathfrak{p}_* + \mathfrak{p}_1'. \tag{6b}$$

Setzt man E_1' und $\mathfrak{p}_1'$ aus (6a) und (6b) in (5) ein, so erhält man

$$\frac{1}{c^2}(E + E_1 - E_*)^2 - (\mathfrak{p} + \mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_*)^2 - M^2 c^2 = 0,$$

was sich wegen (2), (3) und (4) zu

$$\frac{1}{c^2}[E E_1 - E_*(E + E_1)] - \mathfrak{p}\,\mathfrak{p}_1 + \mathfrak{p}_*(\mathfrak{p} + \mathfrak{p}_1) + \frac{1}{2} m^2 c^2 = 0 \tag{7}$$

vereinfacht. Gleichung (7) kann als eine Bestimmungsgleichung für $h\nu$ aufgefaßt werden, das in ihr nur noch linear vorkommt. Zugleich sieht man, daß die Richtung von $\mathfrak{p}_*$ dabei noch willkürlich vorgegeben werden kann. Das Problem wird demnach durch die Gleichungen (1) bis (6) nicht etwa überbestimmt, sondern besitzt noch denselben Grad von Unbestimmtheit, wie es von der Theorie des Comptoneffektes her bekannt ist.

Um zu einem speziellen Ergebnis zu gelangen, wird man $\mathfrak{p} = 0$ setzen. Einsetzen von

$$E = m c^2, \quad \mathfrak{p} = 0, \quad E_1 = \frac{M c^2}{\sqrt{1 - \beta_1^2}}, \quad \mathfrak{p}_1 = \frac{M \beta_1 c}{\sqrt{1 - \beta_1^2}}$$

sowie von (1) in Gleichung (7) ergibt:

$$h\nu = m c^2 \frac{1 + \frac{1}{2}\frac{m}{M}\sqrt{1 - \beta_1^2}}{1 - \beta_1 \cos\vartheta + \frac{m}{M}\sqrt{1 - \beta_1^2}}, \tag{8}$$

wobei ϑ den Winkel zwischen $\mathfrak{p}_1$ und $\mathfrak{p}_*$ bedeutet. Nimmt man $m \ll M$ an, so wird

$$h\nu \simeq \frac{m c^2}{1 - \beta_1 \cos\vartheta}. \tag{8'}$$

Die Richtungsabhängigkeit ist, wie zu erwarten, von der Größenordnung eines Dopplereffektes und wird sich (zumal da in Wirklichkeit im allgemeinen $\mathfrak{p} \neq 0$ sein wird) einer experimentellen Prüfung jedenfalls entziehen. Von größerem Interesse ist die Abhängigkeit von dem Massenverhältnis von Zerstrahlungs- und Rückstoßteilchen. Setzt man demgemäß $\beta_1 = 0$, so verschwindet die Richtungsabhängigkeit und man erhält

$$h\nu = m c^2 \frac{M + \frac{m}{2}}{M + m}; \tag{8''}$$

es gilt demnach:

$$\tfrac{1}{2} mc^2 < h\nu < mc^2, \tag{9}$$

wobei sich $h\nu$ der oberen oder unteren Grenze nähert, je nachdem $m \ll M$ oder $m \gg M$ ist (letzteres würde z. B. der Fall sein, wenn der gesamte Rückstoß eines zerstrahlenden Protons von einem einzelnen Elektron aufgenommen wird). Da über das Verhältnis m/M nichts bekannt ist, so wird Gleichung (8″) unter Umständen zu einer Prüfung spezieller Vorstellungen über den Zerstrahlungsvorgang herangezogen werden können[1]).

Es ist leicht, die voranstehende Überlegung zu verallgemeinern auf solche Fälle, daß entweder mehrere Teilchen gleichzeitig zerstrahlen, wie dies angenommen werden muß, um der Erhaltung der Ladung zu genügen, oder aber daß der Rückstoß gleichzeitig von mehreren Partikeln aufgenommen wird. Im ersteren Falle kann die Richtung des Lichtquants ebenfalls willkürlich vorgegeben werden; im letzteren Falle ist die Unbestimmtheit noch größer, so nämlich, daß z. B. die Richtung sämtlicher Rückstoßpartikel willkürlich vorgeschrieben werden kann, wodurch dann erst Emissionsrichtung und Frequenz des $h\nu$-Quants eindeutig bestimmt ist. Endlich überzeugt man sich in ähnlicher Weise leicht, daß sich auch die Zerstrahlung einer oder mehrerer Partikel in zwei oder mehr Lichtquanten relativistisch-invariant formulieren läßt (Dirac, s. oben).

Die Bedingung, daß auch das Gesamtimpulsmoment des Systems (Bahnimpulsmoment und Spin) bei der Zerstrahlung erhalten bleibt, liefert keine weitere Einschränkung, da bei genauer Kenntnis der Impulsgrößen die Ortskoordinaten der Teilchen und damit das Impulsmoment sowie die Polarisation der Strahlung völlig unbestimmt bleiben (Impuls und Impulsmoment sind in der Quantenmechanik keine vertauschbaren Größen). Umgekehrt würde die genaue Kenntnis des Polarisationszustandes der Strahlung die Anwendung der Erhaltungssätze für Energie und Impuls ausschließen.

Wir kommen somit zu dem Ergebnis, daß sich die Zerstrahlungshypothese der Materie bei naheliegenden einfachen Annahmen zwanglos dem Formalismus der speziellen Relativitätstheorie einfügt.

2. Offenbar kann man die benutzte invariante Methode auch bei der Behandlung von Stoßvorgängen, z. B. zwischen einem Elektron und einem Lichtquant anwenden. Da die auf diesem Wege sich ergebende übersichtliche Ableitung der Compton-Debyeschen Formel in der Literatur

---

[1]) Es ist übrigens zu bemerken, daß bei nicht-relativistischer Rechnung die untere Grenze von $h\nu$ nicht $^1/_2 mc^2$, sondern 0 betragen würde.

nicht vorzukommen scheint, so möge es erlaubt sein, sie in diesem Zusammenhang folgen zu lassen.

Die Erhaltungssätze lauten:

$$E + E_* = E' + E'_*, \tag{10a}$$

$$\mathfrak{p} + \mathfrak{p}_* = \mathfrak{p}' + \mathfrak{p}'_*, \tag{10b}$$

wobei sich die ungestrichenen Größen auf den Zustand des Systems vor, die gestrichenen auf den Zustand nach dem Stoß beziehen. Geht man von der für das Rückstoßelektron gültigen Gleichung

$$\frac{1}{c^2} E'^2 - \mathfrak{p}'^2 - m^2 c^2 = 0 \tag{11a}$$

aus und substituiert E' und $\mathfrak{p}'$ aus (10a) und (10b), so heben sich wegen

$$\frac{E^2}{c^2} - \mathfrak{p}^2 - m^2 c^2 = 0, \quad \frac{E_*^2}{c^2} - \mathfrak{p}_*^2 = 0, \quad \frac{E'^2_*}{c^2} - \mathfrak{p}'^2_* = 0 \tag{11b}$$

alle Quadrate fort, und es bleibt, wenn man noch den Anfangsimpuls des Elektrons $\mathfrak{p} = 0$ setzt, nur übrig:

$$\frac{1}{c^2}[E(E_* - E'_*) - E_* E'_*] + \mathfrak{p}_* \mathfrak{p}'_* = 0$$

oder

$$m h (\nu - \nu') = \frac{h^2 \nu \nu'}{c^2}(1 - \cos\vartheta), \quad \vartheta = \sphericalangle(\mathfrak{p}_* \mathfrak{p}'_*)$$

und schließlich die wohlbekannte Formel ($\lambda = c/\nu$):

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m c}(1 - \cos\vartheta).$$

Stuttgart, Institut für theoretische Physik, den 27. Mai 1932.

Ein Beitrag zur Theorie der thermoelektrischen Effekte.

Von **Wolfgang Kroll,** zurzeit in Leipzig.

(Eingegangen am 7. Juni 1932.)

Es wird die Thermokraft auf Grund modellmäßiger Vorstellungen gerechnet. Dabei zeigt sich, daß man das Gesetz der exponentiellen Angleichung an die Gleichgewichtsverteilung fallen lassen muß, wenn man die Glieder proportional der dritten Potenz der Temperaturdifferenz bekommen will.

Sommerfeld[1]) zeigte, daß durch die Einführung der Fermistatistik die Elektronentheorie der Metalle die thermoelektrischen Effekte größenordnungsmäßig richtig wiedergibt. Die Formel für die Thermokraft zwischen zwei Metallen A und B ergab sich nach seiner Theorie zu $\Phi(A, B) = \alpha(A, B)\,\vartheta + \beta(A, B)\,\vartheta^2$, wo ϑ die Temperaturdifferenz der Lötstellen ist, während bei einigen Metallen noch ein drittes Glied beobachtet wurde, das proportional ϑ^3 ist. Dieser Theorie lag die Annahme einer freien Weglänge zugrunde, die folgendermaßen definiert war. Hat man in einem System ein Verteilungsgesetz f, das sich an die Gleichgewichtsverteilung f_0 nach dem Gesetz angleicht:

$$\frac{d(f-f_0)}{dt} = -\frac{1}{\lambda}(f-f_0), \tag{1}$$

so ist die freie Weglänge l für die Teilchengeschwindigkeit v: $l = v\lambda$.

Die unter modellmäßigen Vorstellungen ausgearbeitete Theorie der thermoelektrischen Effekte von Nordheim[2]) lehrt, daß obige Beziehung (1) nur näherungsweise gilt. Die Aufgabe vorliegender Arbeit ist es nun, die allgemeinere Beziehung herzuleiten. Mit ihrer Hilfe erhalten wir eine Darstellung der Thermokraft für hohe Temperaturen, in der das Glied proportional ϑ^3 enthalten ist.

Unsere Aufgabe ist es nun, die statistische Fundamentalgleichung[3]) allgemeiner zu lösen, als es in der schon erwähnten Arbeit von Nordheim geschehen ist.

Sie lautet:

$$\left(-eF + kT\frac{\partial \lg A}{\partial x}\right) E^{1/2} + \frac{E^{3/2}}{T}\frac{\partial T}{\partial x}$$

$$= C\int_{-k\theta}^{+k\theta}\left\{\left[\mathfrak{M}(E) - \mathfrak{M}(E-\xi)\left(1-\frac{\xi}{2E}-\frac{K^2\omega\xi^2}{2h^2c^2E}\right)\right]\frac{1+e^{\frac{E_0-E}{kT}}}{1+e^{\frac{E_0-E+\xi}{kT}}}\frac{\xi^2\,|H|^2}{\left|1-e^{-\frac{\xi}{kT}}\right|}\right\}d\xi. \tag{2}$$

[1]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928.
[2]) L. Nordheim, Ann. d. Phys. **9**, 607, 1931.
[3]) L. Nordheim, l. c.

Hierin ist $f_0 = \dfrac{1}{1 + \dfrac{1}{A} e^{\frac{E}{kT}}}$ die Fermiverteilung mit $A = e^{\frac{E_0}{kT}}$, E_0 die Energie der Fermiabfallstelle, Θ die Debyetemperatur, c die Schallgeschwindigkeit, K die Kantenlänge des kubischen Kristalls. x ist die Koordinate in der Richtung des elektrischen Feldes F. C ist eine für uns belanglose Konstante. Ferner ist angenommen, daß die Energie als Funktion der Quantenzahlen k_x, k_y, k_z die Gestalt hat:

$$E_{k_x,\ k_y,\ k_z} = \omega\,(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \omega k^2.$$

Die zu berechnende Verteilung ist $f = f_0 + f_1$, und es ist

$$f_1 = -k_x \frac{\partial f_0}{\partial E} \mathfrak{M}. \tag{3}$$

Die linke Seite der Integralgleichung (2) besteht aus zwei Summanden, die proportional $E^{1/2}$ bzw. $E^{3/2}$ sind. Die Lösung von (2) besteht dementsprechend aus zwei Termen, die Lösungen der Integralgleichungen sind, die entstehen, wenn auf der linken Seite von (2) einer der Summanden weggelassen wird. Wir können diese beiden Gleichungen in einer zusammenfassen. Sie lautet:

$$BE^n = C \int \left\{ \left[\mathfrak{N}(E) - \mathfrak{N}(E-\xi)\left(1 - \frac{\xi}{2E} - \frac{K^2 \omega \xi^2}{2h^2 c^3 E}\right)\right] \frac{1 + e^{\frac{E_0 - E}{kT}}}{1 + e^{\frac{E_0 - E + \xi}{kT}}} \frac{\xi^2 \,|\, H \,|^2}{\left|1 - e^{-\frac{\xi}{kT}}\right|} \right\} d\xi, \tag{4}$$

worin also n die Werte $^1/_2$ oder $^3/_2$ und B die Werte $-eF + kT \dfrac{\partial \lg A}{\partial x}$ oder $\dfrac{1}{T} \dfrac{\partial T}{\partial x}$ annimmt.

In dieser Form können wir (4) noch nicht lösen. Wir ersetzen $\dfrac{1 + e^{\frac{E_0 - E}{kT}}}{1 + e^{\frac{E_0 - E + \xi}{kT}}}$ durch $\dfrac{1 + e^{\frac{E_0 - E - \xi}{kT}}}{1 + e^{\frac{E_0 - E}{kT}}}$. Um die Rechnung nicht übermäßig zu belasten, sind dabei Glieder von der Größenordnung $\frac{1}{4}(\Theta/T)^2$ vernachlässigt, was nicht ganz konsequent ist, da wir in der Endformel solche Glieder noch mitnehmen wollen. Der Einfluß dieser Glieder ist aber nicht so groß, wie es zunächst den Anschein erweckt. Zunächst ist

$$\frac{1 + e^{\frac{E_0 - E - \xi}{kT}}}{1 + e^{\frac{E_0 - E}{kT}}} \frac{1}{\left|1 - e^{-\frac{\xi}{kT}}\right|} = \frac{\delta(\xi)}{2} \left\{ \frac{e^{\frac{\xi}{kT}} + 1}{e^{\frac{\xi}{kT}} - 1} + \frac{1 - e^{\frac{E_0 - E}{kT}}}{1 + e^{\frac{E_0 - E}{kT}}} \right\},$$

wobei

$$\delta(\xi) = \begin{cases} +1 & \text{für } \xi > 0, \\ -1 & \text{„ } \xi < 0. \end{cases}$$

Da wir die Lösung der Integralgleichung nur in der Umgebung der Fermiabfallstelle benötigen, können wir $\frac{1-e^{\frac{E_0-E}{kT}}}{1+e^{\frac{E_0-E}{kT}}}$ entwickeln und uns mit dem ersten Gliede begnügen. Wir vernachlässigen Glieder mit $\left(\frac{E_0-E}{kT}\right)^3$.

Aus (4) folgt dann also:

$$B E^n = C \int_{-k\Theta}^{+k\Theta} \left\{ \left[\Re(E) - \Re(E-\xi)\left(1 - \frac{\xi}{2E} - \frac{K^2\omega\xi^2}{2h^2c^2E}\right)\right] \frac{\delta(\xi)}{2} \left[\frac{e^{\frac{\xi}{kT}}+1}{e^{\frac{\xi}{kT}}-1} + \frac{E-E_0}{2kT} \right] \right\} \xi^2 |H|^2 \, d\xi. \quad (5)$$

Wir führen die Abkürzungen ein:

$$\frac{K^2\omega}{2h^2c^2} = a, \quad \frac{1}{2}\int_{-k\Theta}^{+k\Theta} \delta(\xi) \frac{e^{\frac{\xi}{kT}}+1}{e^{\frac{\xi}{kT}}-1} \xi^{2m} |H|^2 \, d\xi = [\xi^{2m}],$$

$$\frac{1}{2}\int_{-k\Theta}^{+k\Theta} \delta(\xi) \xi^{2m+1} |H|^2 \, d\xi = (\xi^{2m+1}).$$

H ist eine gerade Funktion von ξ, so daß

$$[\xi^{2m+1}] = (\xi^{2m}) = 0.$$

Die Lösung von (5) erfolgt durch ein Näherungsverfahren, dessen erste Schritte wir nur angeben wollen. Da $k\Theta/E_0 \ll 1$ ist, so wird $\Re(E-\xi)$ auch nur um kleine Glieder sich von $\Re(E)$ unterscheiden. Wir machen daher zu Lösung (5) den Ansatz $\Re(E-\xi) = \Re(E)$. So erhalten wir die von Nordheim angegebene Näherungslösung:

$$\Re_0(E) = \frac{B}{C} \frac{E^{n+1}}{a[\xi^4] + \frac{E-E_0}{4kT}(\xi^3)}.$$

Hieraus ergibt sich nun:

$$\Re_0(E-\xi) = \frac{B}{C[\,]}\left\{ E^{n+1} - \xi\left[(n+1)E^n - \frac{(\xi^3)E^{n+1}}{4kT[\,]}\right] + \xi^2\left[\binom{n+1}{2}E^{n-1} - \frac{(n+1)(\xi^3)E^n}{4kT[\,]} + \frac{(\xi^3)^2 E^{n+1}}{16k^2T^2[\,]^2}\right]\right\}$$

mit der Abkürzung $[\,] = a\,[\xi^4] + \dfrac{E - E_0}{4\,k\,T}\,(\xi^3)$ nach der Entwicklung nach ξ bis zu Gliedern $(k\Theta/E_0)^2$. Mit diesem Werte von $\mathfrak{N}_0\,(E - \xi)$ gehen wir in die Integralgleichung ein und machen für $\mathfrak{N}$ den weiteren Ansatz $\mathfrak{N} = \mathfrak{N}_0 + \mathfrak{N}_1$, wobei wir wieder annehmen dürfen $\mathfrak{N}_1\,(E - \xi) = \mathfrak{N}_1\,(E)$ unter Vernachlässigung von Gliedern der Größenordnung $k\Theta/E_0$. So ergibt sich dann:

$$\mathfrak{N}_1 = \frac{B}{C[\,]}\left\{\left[(n+1)\,E^n - \frac{(\xi^3)\,E^{n+1}}{4\,k\,T[\,]}\right]\left[\frac{1}{2}\,[\xi^4] + \frac{E - E_0}{2\,k\,T}\,(a\,(\xi^5) - E\,(\xi^3))\right]\right.$$
$$\left. + \left[\binom{n+1}{2} E^{n-1} - \frac{(n+1)\,E^n}{4\,k\,T[\,]} + \frac{(\xi^3)^2\,E^{n+1}}{16\,k^2\,T^2[\,]^2}\right]\left[E[\xi^4] - a[\xi^6] - \frac{E - E_0}{4\,k\,T}\,(\xi^5)\right]\right\}.$$

Setzt man dieses Verfahren in der angegebenen Weise fort und nimmt man immer nur Glieder bis zur Ordnung $(k\Theta/E_0)^2$ mit, so erhält man schließlich als Lösung von (5), wenn man sich auf Temperaturen beschränkt, die größer als die Debyetemperatur sind:

$$\mathfrak{N} = \frac{B}{C[\,]}\left\{ E^{n+1} + \left[(n+1)\,E^n - \frac{(\xi^3)\,E^{n+1}}{4\,k\,T[\,]}\right]\left[\frac{\dfrac{E - E_0}{2\,k\,T}\,(a\,(\xi^5) - E\,(\xi^3)) + \dfrac{1}{2}\,[\xi^4]}{[\,]\left(1 - \dfrac{a\,(\xi^5) + (E_0 - 2E)\,(\xi^3)}{2\,k\,T[\,]}\right)}\right.\right.$$
$$- \frac{(\xi^3)}{2\,k\,T\,a^2\,[\xi^4]^2\left(1 - \dfrac{a\,(\xi^5) - E\,(\xi^3)}{2\,k\,T\,a\,[\xi^4]}\right)}\left[\left(\frac{E - E_0}{2\,k\,T}\right)^2 + \frac{E[\xi^4] - a[\xi^6]}{4\,k^2\,T^2[\,]}\right]$$
$$\cdot \frac{(a\,(\xi^5) - E\,(\xi^3))^2}{2\,a[\xi^4]\left(1 - \dfrac{a\,(\xi^5) - E\,(\xi^3)}{k\,T\,a\,[\xi^4]}\right)}\left[1 + \frac{5}{1 - \dfrac{a\,(\xi^5) - E\,(\xi^3)}{2\,k\,T\,a\,[\xi^4]}}\right]$$
$$\left. - \frac{(\xi^3)\,(E[\xi^4] - a[\xi^6])}{2\,k\,T\,a^2\,[\xi^4]^2\left(1 - \dfrac{a\,(\xi^5) - E\,(\xi^3)}{2\,k\,T\,a\,[\xi^4]}\right)}\left[1 + \frac{a\,(\xi^5) - E\,(\xi^3)}{4\,k\,T\,a\,[\xi^4]}\right]\left[1 + \frac{5}{1 - \dfrac{a\,(\xi^5) - E\,(\xi^3)}{2\,k\,T\,a\,[\xi^4]}}\right]\right]$$
$$+ \left[n\,(n+1)\,E^{n-1} - \frac{(n+1)\,(\xi^3)\,E^n}{4\,k\,T[\,]} + \frac{(\xi^3)^2\,E^{n+1}}{16\,k^2\,T^2[\,]^2}\right]\frac{1}{a^2\,[\xi^4]^2\left(1 - \dfrac{a\,(\xi^5) - E\,(\xi^3)}{2\,k\,T\,a\,[\xi^4]}\right)}$$
$$\left(\left[\left(\frac{E - E_0}{2\,k\,T}\right)^2 + \frac{E[\xi^4] - a[\xi^6]}{4\,k^2\,T^2[\,]}\right]\frac{(a\,(\xi^5) - E\,(\xi^3))^2}{1 - \dfrac{a\,(\xi^5) - E\,(\xi^3)}{k\,T\,a\,[\xi^4]}} + \frac{(a\,(\xi^5) - E\,(\xi^3))\,(E[\xi^4] - a[\xi^6])}{2\,k\,T}\right)$$
$$\left. + \left[\binom{n+1}{2} E^{n-1} - \frac{(n+1)\,(\xi^3)\,E^n}{4\,k\,T[\,]} + \frac{(\xi^3)^2\,E^{n+1}}{16\,k^2\,T^2[\,]^2}\right]\frac{E[\xi^4] - a[\xi^6]}{a[\xi^4]}\right\}. \qquad (6)$$

Nun beschränken wir uns auf Glieder bis zur Größenordnung $(\Theta/T)^2$. Dazu entwickeln wir die Integrale $[\xi^4]$ und $[\xi^6]$. Es ist

$$\frac{1+e^{\frac{\xi}{kT}}}{e^{\frac{\xi}{kT}}-1} = \operatorname{Ctg}\frac{\xi}{2kT}.$$

Durch Entwicklung nach Potenzen von ξ/kT erhält man

$$\operatorname{Ctg}\frac{\xi}{2kT} = \frac{2kT}{\xi} + \frac{\xi}{6kT}\cdots$$

Dementsprechend wird:

$$[\xi^4] = 2kT(\xi^3) + \frac{(\xi^5)}{6kT}; \quad [\xi^6] = 2kT(\xi^5) + \frac{\xi^5}{6kT}.$$

Mit diesen Vereinfachungen erhalten wir aus (6), wenn wir noch die Abkürzungen

$$\frac{(\xi^5)}{(\xi^3)} = b, \qquad \frac{(\xi^7)}{(\xi^3)} = f$$

einführen:

$$\begin{aligned}
\mathfrak{N} = {} & \frac{B}{Ca\,[\xi^4]}\Bigg\{E^{n+1}\left(1-\frac{E-E_0}{8k^2T^2a}\left(1-\frac{b}{12k^2T^2}\right)+\frac{(E-E_0)^2}{64k^4T^4a^2}\right)\\
& -\frac{E^{n+1}}{8k^3T^2a}\left[\frac{E-E_0}{kT}\,\frac{ab-E}{4kTa}+\frac{1}{2a}\right]\\
& +(n+1)E^n\left[\frac{E-E_0}{kT}\left(\frac{ab-E}{4kTa}+\frac{(3E-2ab)(E-ab)}{48k^3T^3a^2}\right)\right.\\
& \left.-\left(\frac{E-E_0}{kT}\right)^2\frac{ab-E}{8k^2T^2a^2}+\frac{1}{2a}\left(1+\frac{E-ab}{4k^2T^2a}\right)\right]\\
& +n(n+1)E^{n-1}\,\frac{(E-ab)^2}{4k^2T^2a^2}\left[\left(\frac{E-E_0}{2kT}\right)^2-1\right]\\
& +\left[\binom{n+1}{2}E^{n-1}-\frac{(n+1)E^n}{8k^2T^2a}\right]\frac{E-ab}{a}+\binom{n+1}{2}E^{n-1}\,\frac{b^2-f}{12k^2T^2}\Bigg\}. \qquad (7)
\end{aligned}$$

Mit diesem Ausdruck erhalten wir, indem wir in Gleichung (3) eingehen, die gestörte Verteilung

$$f = -k_x\mathfrak{M}\frac{\partial f_0}{\partial E} + f_0 = f_0 + f_1.$$

Um zu der Thermokraft zu gelangen, haben wir den elektrischen Strom zu berechnen:

$$i_x = 2e \int v_x f \, dk_x \, dk_y \, dk_z = 2e \int v_x f_1 \, dk_x \, dk_y \, dk_z$$

$$= \frac{4e\omega K}{h} \int k_x f_1 \, dk_x \, dk_y \, dk_z,$$

$$i_x = -\frac{4e\omega K}{h} \int k_x^2 \, \mathfrak{M} \frac{\partial f_0}{\partial E} \, dk_x \, dk_y \, dk_z$$

$$= -\frac{4e\omega K}{h} \int \cos^2\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \int k^4 \frac{\partial f_0}{\partial E} \, \mathfrak{M} \, dk.$$

Wir wollen die stromlose Thermokette betrachten und haben dementsprechend zu setzen: $i_x = 0$, das gibt die Gleichung

$$\int k^4 \, \mathfrak{M} \frac{\partial f_0}{\partial E} \, dk = 0,$$

Hier wird als neue Integrationsvariable $E = \omega k^2$ eingeführt:

$$\int_0^\infty E^{3/2} \, \mathfrak{M} \frac{\partial f_0}{\partial E} \, dE = 0. \tag{8}$$

Da $\mathfrak{M} = \mathfrak{N}(1/2) + \mathfrak{N}(3/2)$, wenn wir als Argument von $\mathfrak{N}$ einmal n ansehen, so haben wir zu betrachten die Integrale:

$$\int_0^\infty \mathfrak{N}(1/2) \, E^{3/2} \frac{\partial f_0}{\partial E} \, dE \quad \text{und} \quad \int_0^\infty \mathfrak{N}(3/2) \, E^{3/2} \frac{\partial f_0}{\partial E} \, dE,$$

deren Summe also nach (8) verschwinden muß. Mit den bekannten Integralen:

$$\int_0^\infty E^m \frac{\partial f_0}{\partial E} \, dE = -E_0^m - \frac{\pi^2}{6} m(m-1) k^2 T^2 E_0^{m-2};$$

$$\int_0^\infty \frac{E - E_0}{kT} E^m \frac{\partial f_0}{\partial E} = -\frac{\pi^2}{3} m k T E_0^{m-1};$$

$$\int_0^\infty \left(\frac{E - E_0}{kT}\right)^2 E^m \frac{\partial f_0}{\partial E} \, dE = -\frac{\pi^2}{3} E_0^m$$

erhalten wir nunmehr:

$$-\int_0^\infty \mathfrak{N}\,(1/2)\,E^{3/2}\frac{\partial f_0}{\partial E}\,dE = \frac{-eF+kT\dfrac{\partial \lg A}{\partial x}}{Ca\,[\xi^4]}\Big\{E_0^3+\frac{\pi^2}{6}\,6k^2T^2E_0$$

$$-\frac{\pi^2}{3}\,\frac{3E_0^2}{8a}\left(1-\frac{b}{12k^2T^2}\right)+\frac{\pi^2}{3}\,\frac{E_0^3}{64k^2T^2a^2}+\frac{3}{2}\left[\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{2abE_0-3E_0^2}{4a}\right.\right.$$

$$\left.+\frac{12E_0^3-15abE_0^2+4a^2b^2E_0}{48k^2T^2a^2}-\frac{abE_0^2-E_0^3}{8k^2T^2a^2}\right)+\frac{1}{2a}\left(E_0^2+\frac{E_0^3-abE_0^2}{4k^2T^2a}\right)\Big]$$

$$-\frac{\pi^2}{3}\,\frac{3abE_0^2-4E_0^3}{32k^2T^2a^2}-\frac{E_0^3}{16k^2T^2a^2}+\frac{3}{4}\left(\frac{\pi^2}{12}-1\right)\frac{E_0^3-2abE_0^2+a^2b^2E_0}{4k^2T^2a^2}$$

$$\left.+\left[\frac{3}{8}E_0-\frac{3E_0^2}{16k^2T^2a}\right]\frac{E_0-ab}{a}+\frac{3}{8}E_0\,\frac{b^2-f}{12k^2T^2}\right\}$$

$$-\int_0^\infty \mathfrak{N}\,(3/2)\,E^{3/2}\frac{\partial f_0}{E}\,dE = \frac{\dfrac{1}{T}\dfrac{dT}{dx}}{Ca\,[\xi^4]}\Big\{E_0^4+\frac{\pi^2}{6}\,12k^2T^2E_0^2$$

$$-\frac{\pi^2}{3}\,\frac{4E_0^3}{8a}\left(1-\frac{b}{12k^2T^2}\right)+\frac{\pi^2}{3}\,\frac{E_0^4}{64k^2T^2a^2}+\frac{5}{2}\left[\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{3abE_0^2-4E_0^3}{4a}\right.\right.$$

$$\left.+\frac{15E_0^4-20abE_0^3+6a^2b^2E_0^2}{48k^2T^2a^2}-\frac{abE_0^3-E_0^4}{8k^2T^2a^2}\right)+\frac{1}{2a}\left(E_0^3+\frac{E_0^4-abE_0^3}{4k^2T^2a}\right)\Big]$$

$$-\frac{\pi^2}{3}\,\frac{4abE_0^3-5E_0^4}{32k^2T^2a^2}-\frac{E_0^4}{16k^2T^2a^2}+\frac{15}{4}\left(\frac{\pi^2}{12}-1\right)\frac{E_0^4-2abE_0^3+a^2b^2E_0^2}{4k^2T^2a^2}$$

$$\left.+\left[\frac{15}{8}E_0^2-\frac{5E_0^3}{16k^2T^2a}\right]\frac{E_0-ab}{a}+\frac{15}{8}E_0^2\,\frac{b^2-f}{12k^2T^2}\right\}. \qquad (9)$$

Führt man die Abkürzungen ein:

$$-\int_0^\infty \mathfrak{N}\,(1/2)\,E^{3/2}\frac{\partial f_0}{\partial E}\,dE = \left(-eF+kT\frac{\partial \lg A}{\partial x}\right)A_1,$$

$$-\int_0^\infty \mathfrak{N}\,(3/2)\,E^{3/2}\frac{\partial f_0}{\partial E}\,dE = \frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial x}\,A_2,$$

so erhält man aus (8):

$$eF = kT\frac{\partial \lg A}{\partial x}+\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial x}\frac{A_2}{A_1}. \qquad (10)$$

Wir brauchen also den Quotienten A_2/A_1, den man mit Vernachlässigung unwesentlicher Größen in der Gestalt schreiben kann:

$$\frac{A_2}{A_1} = E_0+\frac{A_2-E_0A_1}{E_0^3}.$$

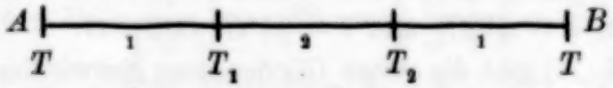
Aus (9) folgt:

$$\frac{A_2 - E_0 A_1}{E_0^3} = \frac{\pi^2 k^2 T^2}{E_0} - \frac{\pi^2 - 4}{2a} + \frac{3\pi^2 - 12}{8}\frac{b}{E_0} + \frac{24\pi^2 - 78}{96}\frac{E_0}{k^2 T^2 a^2} - \frac{29\pi^2 - 78}{96}\frac{b}{k^2 T^2 a} + \frac{12\pi^2 - 60}{96}\frac{b^2}{E_0 k^2 T^2} - \frac{f}{4 k^2 T^2 E_0}.$$

Damit erhalten wir aus (10) für das induzierte Feld:

$$F = \frac{kT}{e}\frac{\partial \lg A}{\partial x} + \frac{E_0}{ekT}\frac{\partial kT}{\partial x} + \frac{1}{eT}\frac{\partial T}{\partial x}\left\{\frac{\pi^2 k^2 T^2}{E_0} - \frac{\pi^2 - 4}{2a} + \frac{3\pi^2 - 12}{8}\frac{b}{E_0} + \frac{24\pi^2 - 78}{96}\frac{E_0}{k^2 T^2 a^2} - \frac{29\pi^2 - 78}{96}\frac{b}{k^2 T^2 a} + \frac{12\pi^2 - 60}{96}\frac{b^2}{E_0 k^2 T^2} - \frac{f}{4 k^2 T^2 E_0}\right\}.$$

Das Thermopotential Φ bekommen wir daraus durch Integration nach x. Zwei Metalle, 1 und 2, seien zu einer Thermokette vereinigt, deren offene Enden A und B die Temperatur T und deren Lötstellen die Temperaturen T_1 und T_2 haben.



$$\Phi = -\int_A^B F\,dx = -\int_A^B \frac{1}{e}\frac{d}{dx}(kT\lg A)\,dx - \frac{1}{e}\int_A^B \frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial x}\left\{\frac{\pi^2 k^2 T^2}{E_0} - \frac{\pi^2 - 4}{2a} + \frac{3\pi^2 - 12}{8}\frac{b}{E_0} + \frac{24\pi^2 - 78}{96}\frac{E_0}{k^2 T^2 a^2} - \frac{29\pi^2 - 78}{96}\frac{b}{k^2 T^2 a} + \frac{12\pi^2 - 60}{96 E_0}\frac{b^2}{k^2 T^2} - \frac{f}{4 k^2 T^2 E_0}\right\} dx.$$

Das erste Glied auf der rechten Seite verschwindet. Im zweiten Gliede erhält man eine Integration nach T, die man schreiben kann:

$$\Phi = \frac{1}{e}\left\{\int_{T_1}^{T_2}\left\{\frac{\pi^2 k^2 T}{E_0} - \frac{1}{T}\left(\frac{\pi^2 - 4}{2a} - \frac{3\pi^2 - 12}{8}\frac{b}{E_0}\right) + \frac{1}{k^2 T^3}\left(\frac{24\pi^2 - 78}{96}\frac{E_0}{a^2} - \frac{29\pi^2 - 78}{96}\frac{b}{a} + \frac{12\pi^2 - 60}{96}\frac{b^2}{E_0} - \frac{f}{4E_0}\right)\right\}_1 dT - \int_{T_1}^{T_2}\left\{\frac{\pi^2 k^2 T}{E_0} - \frac{1}{T}\left(\frac{\pi^2 - 4}{2a} - \frac{3\pi^2 - 12}{8}\frac{b}{E_0}\right) + \frac{1}{k^2 T^3}\left(\frac{24\pi^2 - 78}{96}\frac{E_0}{a^2} - \frac{29\pi^2 - 78}{96}\frac{b}{a} + \frac{12\pi^2 - 60}{96}\frac{b^2}{E_0} - \frac{f}{4E_0}\right)\right\}_2 dT\right\}.$$

Um zu einem Vergleich mit der Erfahrung zu kommen, setzen wir hier für E_0 und a die Werte für freie Elektronen ein. Damit erhalten wir nach der Integration

$$a = \frac{E_0}{2^{1/3} k^2 \Theta^2}, \qquad E_0 = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3},$$

wo n die Anzahl der freien Elektronen in der Volumeneinheit bedeutet:

$$\begin{aligned}\Phi = {} & \frac{8mk^2}{eh^2}\left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3}\left\{\frac{\pi^2}{2}(T_2^2 - T_1^2)\left(\frac{\alpha_1}{n_1^{2/3}} - \frac{\alpha_2}{n_2^{2/3}}\right)\right. \\ & - \lg\frac{T_2}{T_1}\left[2^{1/3}\frac{\pi^2-4}{2} - d\frac{3\pi^2-12}{8}\right]\left(\frac{\alpha_1\Theta_1^2}{n_1^{2/3}} - \frac{\alpha_2\Theta_2^2}{n_2^{2/3}}\right) \\ & \left. -\left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}\right)\left[2^{2/3}\frac{12\pi^2-39}{96} + 2^{1/3}d\frac{29\pi^2-78}{192} + d^2\frac{6\pi^2-30}{96} - \frac{g}{8}\right]\left(\frac{\alpha_1\Theta_1^4}{n_1^{2/3}} - \frac{\alpha_2\Theta_2^4}{n_2^{2/3}}\right)\right|. \end{aligned} \tag{11}$$

Die α in obiger Gleichung sind eingeführt, um die Bindung der Elektronen berücksichtigen zu können, die sich in erster Näherung als Vergrößerung der Elektronenmasse auswirkt. Die α werden durch den Vergleich mit dem Experiment bestimmt, und es muß immer $\alpha > 1$ sein. d und g sind durch die Gleichungen $b = dk^2\Theta^2$ und $f = gk^4\Theta^4$ definiert.

Die Formel (11) gibt die ersten Glieder einer Entwicklung nach $(\Theta/T)^2$. Das erste Glied entspricht dem Sommerfeldschen Ausdruck und gibt, wenn man nach $T_2 - T_1 = \vartheta$ entwickelt, zwei Glieder proportional ϑ bzw. ϑ^2. Hätten wir uns mit der Nordheimschen Lösung der Fundamentalgleichung begnügt, so hätten wir nur dieses erste Glied erhalten. Die nächsten beiden Terme in (11) enthalten außer Gliedern, die proportional ϑ und ϑ^2 sind, auch Glieder proportional ϑ^3 und höheren Potenzen von ϑ. Tatsächlich konnten bei einigen Metallen die ϑ^3-Glieder beobachtet werden. Sie erscheinen in unserer Rechnung dadurch, daß in unserer Lösung der Fundamentalgleichung Zusatzglieder zu dem Nordheimschen Gliede stehen, die bewirken, daß die gestörte Verteilung f_1 nicht mehr wie bei Nordheim proportional

$$-eF + kT\frac{\partial \lg A}{\partial x} + \frac{E}{T}\frac{\partial T}{\partial x}$$

ist. Das bedeutet aber, daß Gleichung (1) nicht mehr gilt.

Wir wollen nun noch Gleichung (11) dem Experiment gegenüberstellen. Dazu brauchen wir die Kenntnis der Größen d und g. Wir müssen uns deshalb mit den Integralen (ξ^3), (ξ^5), (ξ^7) beschäftigen. Es ist

$$(\xi^{2m+1}) = \frac{1}{2}\int_{-k\Theta}^{+k\Theta} \xi^{2m+1}|H|^2\,\delta(\xi)\,d\xi = \int_0^{k\Theta} \xi^{2m+1}|H|^2\,d\xi.$$

Für das Matrixelement H bekommt Nordheim unter Zugrundelegung eines abgeschirmten Coulombfeldes mit b als Abschirmungsradius:

$$H = \frac{2\pi e^2}{K^3} \frac{1}{\frac{1}{b^2} + \left(\frac{2\pi\xi}{hc}\right)^2} + C,$$

wo C eine Konstante ist, die durch die Modulation der Elektronenwellen im Kristall bestimmt ist. Bei den Alkalien kann man sich auf das erste Glied beschränken, während man bei Gold usw. mit dem zweiten Gliede allein auskommt. Durch Vergleich mit der Erfahrung kann aus der Leitfähigkeit der Wert von b bei den Alkalien entnommen werden, während man den Wert von C für unsere Rechnung nicht braucht, wenn man annehmen darf, daß in obigem Ausdruck für H nur jeweils ein Glied wesentlich ist.

Im Falle der Alkalien bekommt man mit $t = \frac{4\pi b^2}{h^2 c^2} k^2\Theta^2$:

$$(\xi^3) = \frac{1}{2}\left\{\lg(t+1) - \frac{t}{t+1}\right\}; \quad (\xi^5) = \frac{1}{2}\left\{\frac{t+2}{t+1} - \frac{2}{t}\lg(t+1)\right\} k^2\Theta^2;$$

$$(\xi^7) = \frac{k^4\Theta^4}{2}\left\{\frac{t^2-3t-6}{2t(t+1)} + \frac{3}{t^2}\lg(t+1)\right\}.$$

Mit dem aus der Leitfähigkeit der Alkalien entnommenen Werte von b erhält man:

$$2(\xi^3) = 0{,}60,\ 2(\xi^5) = 0{,}31\, k^2\Theta^2,\ 2(\xi^7) = 0{,}21\, k^4\Theta^4.$$

In den Fällen, in denen nur das zweite Glied in H wesentlich ist, bekommt man:

$$(\xi^3) = C^2\frac{k^4\Theta^4}{4}, \quad (\xi^5) = C^2\frac{k^6\Theta^6}{6}, \quad (\xi^7) = C^2\frac{k^8\Theta^8}{8}.$$

Man erhält also:

$$d = \frac{0{,}31}{0{,}60}, \quad g = \frac{0{,}21}{0{,}60} \qquad \text{bzw.} \qquad d = \frac{2}{3}, \quad g = \frac{1}{2}.$$

Mit den ersten Werten wollen wir Na und K, mit den letzten Werten Au und Pb rechnen. Nach der Entwicklung nach ϑ in (11) erhält man eine Formel der Gestalt:

$$\Phi = \vartheta(A_1\alpha_1 - A_2\alpha_2) + \vartheta^2(B_1\alpha_1 - B_2\alpha_2) - \vartheta^3(C_1\alpha_1 - C_2\alpha_2).$$

Für die Konstanten A, B, C erhalten wir die Tabelle. Die Einheit ist Mikrovolt. Die Temperatur T_1 beträgt $T_1 = 273^0$.

	Na	K	Pb	Au
A	5,889	9,495	5,274	3,311
$10^2 \cdot B$	1,214	1,847	0,999	0,692
$10^7 \cdot C$	— 0,989	9,077	4,120	— 4,249

Demgegenüber stehen die experimentellen Ergebnisse bei $T_1 = 273^0$ für die Thermokraft:

$$\text{Au} - \text{Pb} = 2{,}899\ \vartheta + 0{,}00467\ \vartheta^2 - 0{,}00000166\ \vartheta^3,$$
$$\text{Na} - \text{Pb} = -4{,}4\ \vartheta - 0{,}0105\ \vartheta^2,$$
$$\text{K} - \text{Pb} = -11{,}3\ \vartheta - 0{,}019\ \vartheta^2.$$

Die Einheit ist Mikrovolt. Wir bestimmen aus den experimentellen Koeffizienten von ϑ und ϑ^2 bei Au—Pb mit Hilfe unserer theoretischen Daten α_{Pb} und α_{Au} durch die Erfüllung der Gleichungen:

$$5{,}274\,\alpha_{Pb} - 3{,}311\,\alpha_{Au} = 2{,}899,$$
$$9{,}987\,\alpha_{Pb} - 6{,}920\,\alpha_{Au} = 4{,}67,$$

und erhalten:

$$\alpha_{Pb} = 1{,}34, \quad \alpha_{Au} = 1{,}26.$$

Damit erhalten wir theoretisch für den Koeffizienten von ϑ^3 bei Au—Pb 10,9, während der experimentelle Wert 16,6 ist.

Dieser große Fehler ist wesentlich darauf zurückzuführen, daß bei Gold wegen der hohen Debyetemperatur $\Theta = 190^0$ die höheren Glieder der Entwicklung nach $(\Theta/T)^2$ noch von Einfluß sind für das ϑ^3-Glied.

Nun bestimmen wir mit $\alpha_{Pb} = 1{,}34$ und dem experimentellen Koeffizienten von ϑ bei Na — Pb α_{Na}, d. h. wir erfüllen die Gleichung

$$5{,}889\,\alpha_{Na} - 5{,}274\,\alpha_{Pb} = 4{,}4$$

und erhalten $\alpha_{Na} = 1{,}95$. Mit diesem Werte und der Annahme $\alpha_{Na} = \alpha_K$ ergeben sich die theoretischen Werte des Koeffizienten von

ϑ^2 bei Na — Pb 1,02,
ϑ „ K — Pb 11,4,
ϑ^2 „ K — Pb 2,3.

Die entsprechenden experimentellen Werte sind 1,05, 11,3, 1,9. Die Übereinstimmung ist also so gut, wie man sie nur wünschen kann.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Heisenberg, in dessen Institut die Arbeit fertiggestellt wurde, danken für seine stete Hilfsbereitschaft, die er mir beim Zustandekommen der Arbeit zuteil werden ließ.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Mindeststromstärke des normalen Kathodenfalles und der positiven Raumsäule.

Von **A. Güntherschulze** und **Herbert Schnitger** in Dresden.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1932.)

Nach Rogowski muß eine normale Glimmentladung bei einer bestimmten Mindeststromstärke abreißen, weil im Fallraum eine elektrische Querkraft vorhanden ist, die die Ionen aus dem Entladungskanal heraustreibt. Diese Mindeststromstärke wurde untersucht. Sie ist von der Betriebsspannung unabhängig. Bei geringeren Drucken ist sie um so größer, je kleiner der Elektrodenabstand ist. Vom Druck ist sie bei gegebenem Elektrodenabstand bei den Edelgasen und Sauerstoff unabhängig. Bei Stickstoff nimmt sie mit dem Druck etwas zu. Bei Wasserstoff gilt die Beziehung $i^2_{min} = p/5$. Bei den Edelgasen und Sauerstoff erlischt die Entladung, wenn der Durchmesser des Glimmlichtes auf das Zwei- bis Dreifache der Fallraumdicke verringert wird. Für Stickstoff und Wasserstoff gilt bei einem mittleren Druck (1 mm) das gleiche. So lange die Entladungsstromstärke ein Vielfaches der Mindeststromstärke beträgt, ist die Entladung infolge des großen Abstandes der Gefäßwände, abgesehen von Glimmlicht und Anodenglimmhaut, vollkommen lichtlos. Bei Annäherung an die Mindeststromstärke steigt in H_2, N_2, O_2 von der Anode eine schlanke, scharf abgegrenzte, in einigen Gasen geschichtete positive Säule zum Glimmlicht hinab, während die Brennspannung stark ansteigt (beispielsweise von 400 auf 1000 Volt). Weil sich diese Säule im freien Raume ohne Mitwirkung der Gefäßwand ausbildet, wird sie „Raumsäule" genannt. Es fließt also in den Molekülgasen der Strom in einem engen, kegelförmigen Kanal von der Kathode zur Anode, dessen Kegelwinkel etwa 10° beträgt. Bei den Edelgasen dagegen breitet sich die Strömung so weit aus, daß sie die ganze Anode bedeckt, so daß der Kegelwinkel 90° und mehr beträgt. Auf die Wichtigkeit dieses Unterschieds für das Verständnis des Mechanismus der gewöhnlichen positiven Säule wird hingewiesen.

Rogowski hat in seiner grundlegenden Untersuchung über Townsends Theorie, Fasenladung und Durchschlag[1]), gezeigt, daß bei fortgesetzter Verkleinerung des Stromes der normalen Glimmentladung die Entladung abreißen muß, weil eine elektrische Querkraft vorhanden ist, die die Ionen aus dem Entladungskanal heraustreibt. Die Wirkung dieser Querkraft ist um so größer, je kleiner der Durchmesser der Entladungsbahn oder des Glimmlichtes im Vergleich zur Dunkelraumdicke ist. Messungen über diese Mindeststromstärke sind uns nicht bekannt geworden.

[1]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **25**, 551, 1931.

Als Versuchsgefäß diente ein Rezipient mittlerer Größe (Durchmesser 23 cm, Höhe 27 cm). Die untere Elektrode war eine Eisenscheibe von 18,5 cm Durchmesser, die obere eine mittels Drehschliffs in der Höhe verstellbare Al-Scheibe gleicher Größe. Die Spannung lieferte eine regelbare Akkumulatorenbatterie von 2500 Volt. Die Stromstärke wurde durch einen regelbaren Wasserwiderstand von 0 bis 50 Megohm eingestellt.

I. Einfluß der Betriebsspannung und die Erscheinungen beim Erlöschen der Glimmentladung. Lag der Entladungsstrecke kein Widerstand (Voltmeter) parallel, so erlosch die Entladung nicht, sondern schlug bei einer bestimmten Mindeststromstärke in eine völlig andere breite, aus einzelnen dünnen Schichten bestehende Entladungsform um, die sich als eine Art Kippschwingungsentladung erwies. D. h., die Entladung erlosch zwar, zündete

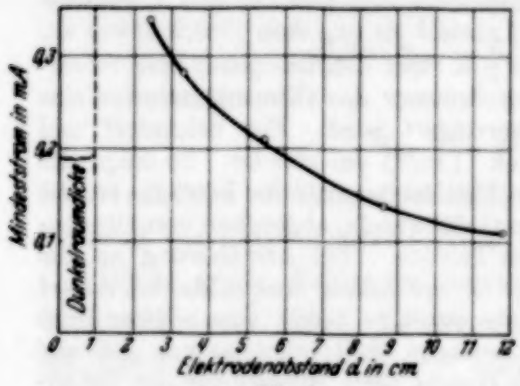


Fig. 1.
Helium. Eisenkathode. $p = 1{,}8$ mm.

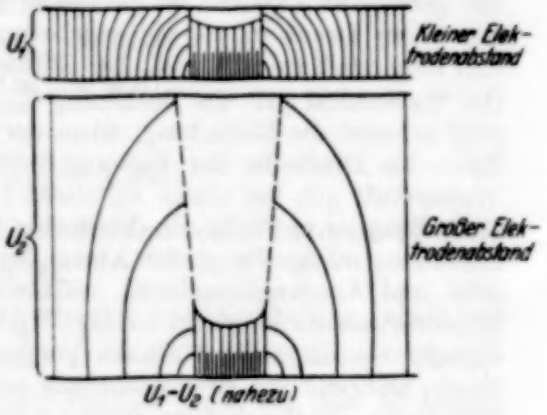


Fig. 2.

aber sofort wieder. Die Kippschwingungsfrequenz war durch den Vorwiderstand und die durch die beiden Plattenelektroden gebildete Kapazität bedingt. Wurde der Glimmentladung ein Nebenwiderstand parallel gelegt und von hohen Werten (10 Megohm) verringert, so blieben die Kippschwingungen unterhalb eines in der Regel oberhalb von 1 Megohm liegenden Wertes aus. Die Entladung erlosch in diesem Falle in der Regel bei der gleichen Stromstärke, bei der ohne Nebenwiderstand die Kippschwingungen einsetzten. Wurde der Nebenwiderstand weiter verkleinert, so erlosch sie schon bei einer etwas größeren Stromstärke.

Vor Beginn der Versuche wurde vermutet, daß die Glimmentladung bei um so kleinerer Stromstärke erlöschen würde, je höher die Betriebsspannung wäre, da ja die Entladung sozusagen gegen diese Spannung ausschalten müsse. Die Versuche ergaben jedoch Unabhängigkeit von der Betriebsspannung, eben weil das Ansteigen der Spannung beim Erlöschen

entweder durch das Einsetzen der Kippschwingungen, oder durch den Parallelwiderstand begrenzt und dadurch von der Betriebsspannung unabhängig wurde.

11. Einfluß des Elektrodenabstandes. Bei He ergab sich bei $p = 1{,}8$ mm der in Fig. 1 wiedergegebene Zusammenhang zwischen der Mindeststromstärke und dem Elektrodenabstand. Demnach ist die Mindeststromstärke um so größer, je kleiner der Elektrodenabstand. Fig. 2 erklärt diese Erscheinung. Die Spannung zwischen den Elektroden ist bei He im wesentlichen durch den Kathodenfall bedingt, vom Elektrodenabstand also unabhängig. Also wird das die Entladung umhüllende Feld um so schwächer, je größer der Elektrodenabstand. Dieses Feld saugt aber die positiven Ionen aus dem Dunkelraum heraus und führt dadurch zum Erlöschen der Entladung. Also muß die Entladung bei um so größerer Stromstärke erlöschen, je stärker das Feld, also je kleiner der Elektrodenabstand ist.

Ein analoges Verhalten zeigt Ar nach Tabelle 1.

Tabelle 1. Argon. $p = 0{,}500$ mm.

Elektrodenabstand cm	i_{min} mA	Elektrodenabstand cm	i_{min} mA
19,4	0,115	6,0	0,185
13,4	0,128	3,5	0,196
12,0	0,143	2,0	0,200
9,1	0,165		

Wasserstoff verhält sich gemäß Tabelle 2 bei geringem Druck ebenso, bei größerem entgegengesetzt.

Tabelle 2. Wasserstoff.

$p = 3{,}90$ mm		$p = 0{,}460$ mm	
Elektrodenabstand cm	i_{min} mA	Elektrodenabstand cm	i_{min} mA
13	1,40	17,2	0,333
8,2	1,41	10,3	0,483
4,1	1,14	6,5	0,560
2,0	0,98	4,2	0,555
0,96	0,73		

Bei Sauerstoff macht es einen Unterschied, ob ein Nebenwiderstand der Glimmstrecke parallel liegt oder nicht. Das Verhalten von i_{min} bei Veränderung des Elektrodenabstandes wird durch Tabelle 3 veranschaulicht.

Tabelle 3. Sauerstoff.

$p = 7{,}10$ mm			$p = 0{,}495$ mm		
Parallelwiderstand	1 MΩ	∞	Parallelwiderstand	1 MΩ	∞
Elektrodenabstand cm	i_{min}		Elektrodenabstand cm	i_{min}	
0,71	0,105	0,119	18,7	0,270	0,270
1,84	0,183	0,145	8,8	0,362	0,380
4,33	0,260	0,135	4,40	0,347	0,367
8,10	0,360	0,135	2,30	0,316	0,315

Eine Erklärung dafür, daß i_{min} bei Wasserstoff, Sauerstoff und vermutlich auch dem in dieser Richtung nicht untersuchten Stickstoff bei größerem Druck zunimmt, findet sich im letzten Abschnitt nach Besprechung der Eigenschaften der positiven Raumsäule.

III. Einfluß des Gasdruckes. Da sich bei möglichst großem Elektrodenabstand i_{min} nur wenig mit dem Elektrodenabstand ändert, wurde zur Untersuchung der Abhängigkeit der Mindeststromstärke vom Druck stets mit möglichst großem Elektrodenabstand gearbeitet.

Tabelle 4 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 4. Zusammenhang zwischen Druck und Mindeststromstärke bei möglichst großem Elektrodenabstand und 1 MΩ Nebenwiderstand.

He		Ne		Ar		N_2		H_2		O_2	
p mm	i_{min} mA	p mm	i_{min} mA	p mm	i_{min} mA	p mm	i_{min} mA	p mm	i_{min} mA	p mm	i_{min} mA
1,84	0,11	1,2	0,072	2,14	0,103	3,72	0,522	37,4	2,50	7,10	0,360
0,57	0,14	0,49	0,084	1,73	0,103	2,30	0,736	20,7	1,86	2,83	0,293
—	—	0,35	0,081	1,32	0,109	1,60	0,322	8,3	1,30	1,97	0,365
—	—	—	—	0,93	0,114	0,85	0,310	3,84	1,02	1,00	0,380
—	—	—	—	0,66	0,092	0,60	0,296	1,98	0,64	0,48	0,293
—	—	—	—	0,44	0,100	0,45	0,280	1,00	0,48	0,22	0,244
—	—	—	—	0,24	0,132	0,16	0,220	0,42	0,31	—	—
—	—	—	—	0,112	0,100	—	—	—	—	—	—

Ohne Nebenwiderstand ergeben sich Abweichungen bei Sauerstoff:

p mm	i_{min}
7,10	0,135
2,83	0,143
1,97	0,242
1,00	0,278
0,46	0,316

Die Tabelle 4 zeigt, daß bei Ar die Mindeststromstärke vom Druck völlig unabhängig ist. Für die beiden anderen Edelgase, bei denen mit Gas gespart werden mußte, dürfte das gleiche gelten.

Wie später gezeigt werden wird, fordert Rogowskis Theorie diese Unabhängigkeit vom Druck. Die gleiche Druckunabhängigkeit liegt bei O_2 vor, wenn ein Parallelwiderstand vorhanden ist. Fehlt er, so steigt die Mindeststromstärke mit abnehmendem Gasdruck.

Stickstoff verhält sich verwickelt. Mit steigendem Druck nimmt i_{min} zuerst nicht sehr schnell zu, dann wieder ab. Auffällig ist das Verhalten von Wasserstoff. Die Punkte der Tabelle 4 sind für Wasserstoff in Fig. 3 eingetragen. Ausgezogen ist die Parabel $i^2_{min} = p/5$.

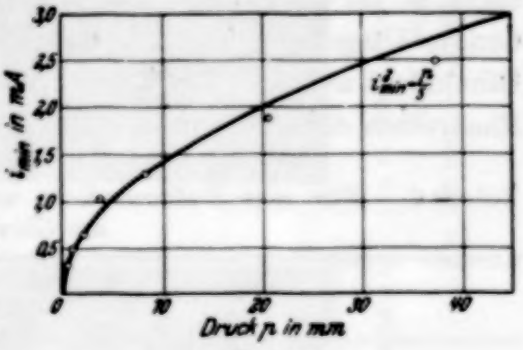


Fig. 3.
Wasserstoff. Elektrodenabstand: 18 cm.

Sie schmiegt sich den Meßpunkten erstaunlich gut an, wenn man bedenkt, daß die mit dem Druck zunehmenden Wärmestörungen i_{min} verringern. Denn die Erwärmung vergrößert die vom Glimmlicht bedeckte Fläche. Deshalb werden die bei 20 und 37 mm Druck erhaltenen Punkte durch Wärmestörungen unter die Kurve verschoben. Daß sich die Molekülgase auch hier anders verhalten als die Edelgase, findet wiederum in der Verschiedenheit der positiven Raumsäulen in beiden Fällen ihre Erklärung und wird im letzten Abschnitt besprochen.

IV. Einfluß der Gasart und Diskussion der Ergebnisse. Nach Rogowski muß die Glimmentladung infolge von Querinstabilität erlöschen, wenn das Verhältnis der Glimmlichtfläche zur Mantelfläche (die den Fallraum umhüllt) unter einen bestimmten Wert sinkt, weil dann durch die Mantelfläche hindurch mehr positive Ionen durch Diffusion und gegenseitige Abstoßung entweichen, als die Entladung nachliefern kann. Statt der beiden Flächen läßt sich bequemer der Durchmesser des Glimmlichtes mit der Dicke des Fallraumes vergleichen. Dieser Vergleich ist in der Tabelle 5 durchgeführt. In dieser Tabelle sind alle Werte auf eine Fallraumdicke von 1 cm bezogen. Es bedeuten j_n die Stromdichte der normalen Glimmentladung bei dieser Fallraumdicke nach einer früheren Veröffentlichung des einen von uns[1]), p den zugehörigen Gasdruck, i_{min} die aus den bisherigen

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **20**, 1, 1923.

Messungen für diesen Druck interpolierte Mindeststromstärke. Aus dieser Stromstärke und j_n ist die vom Glimmlicht bedeckte Oberfläche und aus dieser wieder der Durchmesser berechnet, der mit der Fallraumdicke von 1 cm zu vergleichen ist.

Dieses Berechnungsverfahren ist roh. Denn erstens gelten die angegebenen Stromdichten gerade für die Randzone nicht mehr, und beim Erlöschen besteht die Glimmentladung fast nur aus Randzonen. Zweitens ist das Glimmlicht vor dem Erlöschen nicht mehr eben, sondern hat etwa die Tellerform, wie sie bei den Schichten der positiven Säule bekannt ist (siehe Fig. 4, 5, 8 und 9). Bei den Molekülgasen ist dieser Teller ziemlich scharf begrenzt, bei den Edelgasen dagegen geht der Rand diffus verblassend in die dunkle Umgebung über, so daß nicht angegeben werden kann, wo das Glimmlicht aufhört. Die Tabelle 5 hat also nur den Wert einer ungefähren Illustration der Verhältnisse.

Tabelle 5. Für eine Fallraumdicke von 1 cm *berechneter Mindestdurchmesser des Glimmlichtes.*

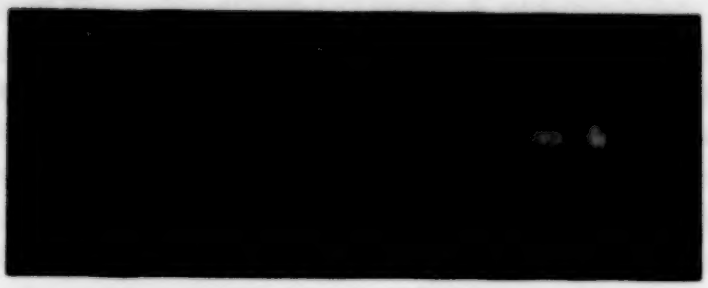
	j_n in 10^{-5} A	p in mm	i_{min} in 10^{-5} A	O cm²	Mindestdurchmesser cm
He	3,27	1,66	12,0	3,67	2,16
Ne	1,04	0,722	8,4	8,07	3,21
Ar	1,96	0,356	12,3	6,28	2,84
N_2	7,40	0,418	31,4	4,22	2,32
H_2	8,03	0,900	60	7,48	3,09
O_2	5,83	0,311	25.5	4,38	2,37

Die Tabelle 5 zeigt, daß der Glimmlichtdurchmesser, bei dem die Entladung erlischt, für die sechs untersuchten Gase nicht sehr schwankt. Er liegt zwischen den Grenzen 2,16 und 3,21 cm, wenn die Fallraumdicke 1 cm ist. Nun ist die Stromdichte der Glimmentladung $j = i/O = c \cdot p^2$, wenn O die vom Glimmlicht bedeckte Oberfläche ist, $O = c_1 \cdot i/p^2$. Also der Durchmesser der Glimmentladung $D = c_2 \sqrt{i}/p$. Andererseits ist die Fallraumdicke $d = c/p$.

Wenn also i_{min} vom Druck unabhängig ist, so folgt, daß das Verhältnis D_{min}/d vom Druck unabhängig ist. D. h. der Durchmesser des Glimmlichtes ist beim Erlöschen stets das 2,16- bis 3,21fache der Fallraumdicke, mit Ausnahme des Wasserstoffs (und des Stickstoffs). Bei Wasserstoff führen die entsprechenden Überlegungen dazu, daß $D_{min} = C \cdot 1/p^{3/4}$ ist. Bei Stickstoff läßt sich keine klare Gesetzmäßigkeit erkennen.

V. Verhalten des Kathodenfalles beim Erlöschen. Rogowskis Theorie fordert, daß der normale Kathodenfall kurz vor dem Erlöschen steigt,

$u = 1190$ V. $i = 0{,}60$ mA.



$u = 1070$ V. $i = 1{,}07$ mA.

Fig. 5. Stickstoff.
$p = 2{,}17$ mm. Elektrodenabstand 17 cm.

Anode

Kathode

$u = 860$ V. $i = 2{,}4$ mA.

Anode

Kathode

$u = 520$ V. $i = 5{,}8$ mA.

Fig. 4. Stickstoff.
$p = 2{,}17$ mm. Elektrodenabstand 17 cm.

damit die seitlich verlorenen Ionen ersetzt werden können. Es dürfte nicht leicht sein, diesen Anstieg sicher zu messen, denn über ihn lagert sich eine ganz andere Erscheinung, die positive Raumsäule, die einen sehr großen Spannungsanstieg kurz vor dem Erlöschen zur Folge hat. Sie ist im folgenden Abschnitt beschrieben. In den Edelgasen, wo diese Raumsäule fehlt, ist der Spannungsanstieg bis zum Erlöschen sehr gering.

VI. Die positive Raumsäule des Mindeststromes. Der eine von uns hat früher gezeigt und betont, daß eine Glimmentladung, der störende Gefäßwände fehlen, bei denjenigen geringen Drucken, bei denen Wärmestörungen noch keine Rolle spielen, zwischen negativem Glimmlicht und Anodenglimmhaut vollkommen lichtlos ist[1]). Die bekannte sogenannte positive Säule ist eine Folge der umhüllenden Gefäßwände. Diese entziehen der Entladung Elektronen und Ionen. Die übrigbleibenden müssen zur Aufrechterhaltung des Stromes immer schneller wandern. Ein konstanter Gradient wird auf dem Wege zur Anode hin erst erreicht, wenn pro Zentimeter Weglänge ebenso viele Ionenpaare durch Elektronenstoß neu erzeugt werden, wie durch Neutralisierung an der Gefäßwand verschwinden. Sind die Gefäßwände genügend weit entfernt, so fehlt die positive Säule völlig.

Diese Feststellung muß wegen der im folgenden beschriebenen Versuche eingeschränkt werden.

War die Glimmentladung in der Mitte des Gefäßes, so waren die Gefäßwände hinreichend weit entfernt (11 cm). Es zeigte sich in der Tat eine völlig lichtlose Entladung zwischen Glimmlicht und Anodenglimmhaut, solange die Stromstärke ein Vielfaches der Mindeststromstärke betrug. Fig. 4 zeigt eine solche Entladung in Stickstoff. Sobald aber die Stromstärke bis in die Nähe der Mindeststromstärke verringert wurde, senkte sich eine gut abgegrenzte positive Säule zum negativen Glimmlicht hinab, wobei sich in Wasserstoff gut ausgeprägte, in Sauerstoff ebenfalls sehr scharfe, in Stickstoff undeutliche Schichten bildeten. Gleichzeitig stieg die Spannung der Entladung stark an. Fig. 5 zeigt diese Erscheinung für Stickstoff. Fig. 4 und 5 lassen gut erkennen, wie mit abnehmender Stromstärke das Glimmlicht immer kleiner wird und sich immer mehr abrundet, und wie sich gleichzeitig die positive Säule immer stärker ausbildet und immer mehr Spannung beansprucht. Die rechte Aufnahme der Fig. 5 zeigt die Entladung unmittelbar vor dem Erlöschen. Da sich diese auffallende positive Säule frei im Raum ohne Mitwirkung von Gefäßwänden bildet, wurde sie zur Abgrenzung gegen die gewöhnliche, durch die Gefäßwände erzeugte positive Säule als positive „Raumsäule" bezeichnet.

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **22**, 70, 1924.

Fig. 6 gibt den starken Spannungsanstieg für Stickstoff bei einem Druck von 2,17 mm wieder. Er geht bei 17 cm Elektrodenabstand von 420 Volt bei lichtloser Zwischenzone und größerer Bedeckung der Kathode bis auf 1300 Volt beim Erlöschen hinauf. Die Kreuze in der Kurve geben die Stellen an, an denen die Lichtbilder (Fig. 4 und 5) aufgenommen wurden.

Fig. 7 zeigt die gleiche Erscheinung bei einem kleineren Druck von 0,45 mm unter sonst völlig gleichen Umständen. Trotz des geringeren Stromes ist infolge des kleinen Druckes die Breite der positiven Säule und des Glimmlichtes wesentlich größer als in Fig. 5. In der positiven Säule sind Schichten eben angedeutet.

Ferner zeigt Fig. 8, wie dieser Spannungsanstieg vom Elektrodenabstand abhängt. Ist dieser nur wenig größer als die Fallraumdicke, so fehlt er, während er bei größeren Abständen Hunderte von Volt beträgt.

Fig. 9 zeigt die in Wasserstoff auftretenden schönen Schichten.

Bei den Edelgasen fehlt diese Erscheinung. Beispielsweise stieg bei Ar bei 18,7 cm Elektrodenabstand und 2,14 mm Druck die Elektrodenspannung von größerer Bedeckung der Kathode bis zum Erlöschen der Entladung nur von 212 bis 216 Volt an, gegenüber dem erwähnten Anstieg von 420 auf 1300 Volt bei Stickstoff unter fast gleichem Druck und Elektrodenabstand.

Daß sich die positive Säule bei den Molekülgasen ausbildet, ist viel leichter zu erklären wie die Tatsache, daß sie bei den Edelgasen fehlt. Man braucht sich nur die elektrischen Feldlinien der gesamten Entladung aufzuzeichnen, um zu sehen, daß der positiven Säule recht ist, was dem Fallraum billig ist. Das elektrische Querfeld zieht aus der Entladungsstrecke zwischen Glimmlicht und Anode genau so gut die positiven Ionen heraus, wie aus dem Fallraum. Die Entladungsstrecke verarmt also auch ohne Gefäßwände bei genügend geringer Stromstärke prozentual ebenso sehr an Trägern, wie bei größerer Stromstärke in einem engen Glasrohr infolge der Gefäßwände. Der Unterschied zwischen der so entstehenden positiven Säule und dem Fallraum ist jedoch der, daß die positive Säule sich selbst zu helfen weiß. Sie holt sich diejenige Spannung, die sie braucht, um für die Ionenverluste in sich Ersatz zu schaffen. Der Fallraum ist dazu nicht imstande, weil die Entladung eine „normale" bleiben muß. Deshalb verhungert die Glimmentladung schließlich im Fallraum und nicht in der sich ausbildenden Säule, sofern nur genügend Spannung für die Säule zur Verfügung steht.

Nicht erwartet wurde dagegen, daß sich die Entladung auf ihrem Wege vom Glimmlicht zur Anode so wenig verbreitert. Da die Elektronen zwischen

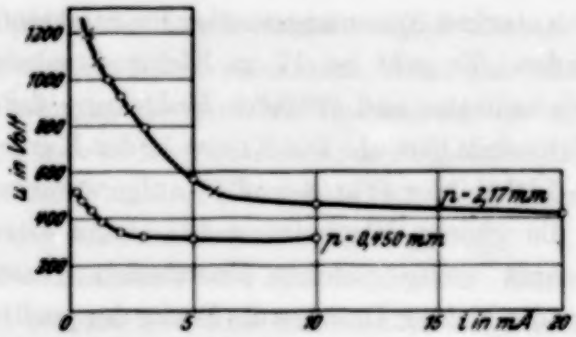


Fig. 6. Stickstoff. $d = 17$ cm.

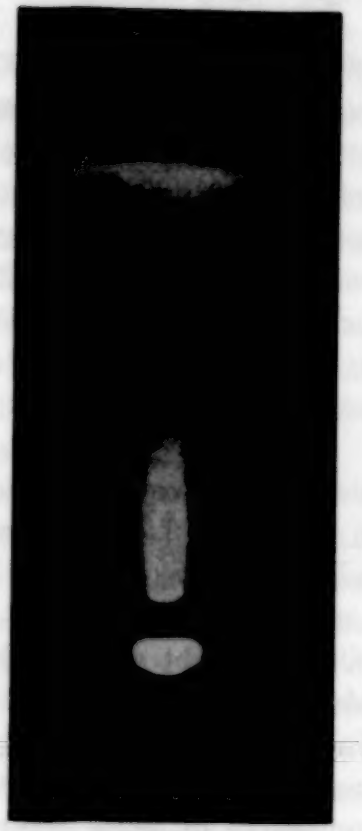


Fig. 7.
Stickstoff. $p = 0{,}45$ mm.
Elektrodenabstand 17 cm.
$u = 500$ V. $i = 0{,}36$ mA.

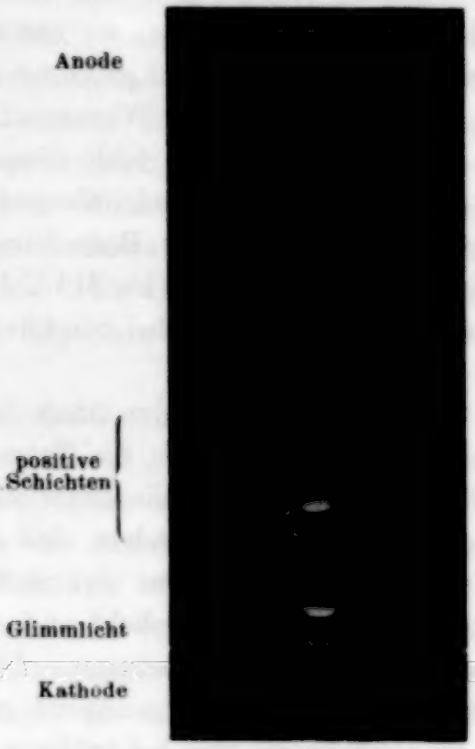


Fig. 9.
Geschichtete positive Säule in Wasserstoff.
$p = 1{,}00$ mm. Elektrodenabstand 18,8 cm.
$u = 510$ V. $i = 0{,}45$ mA.

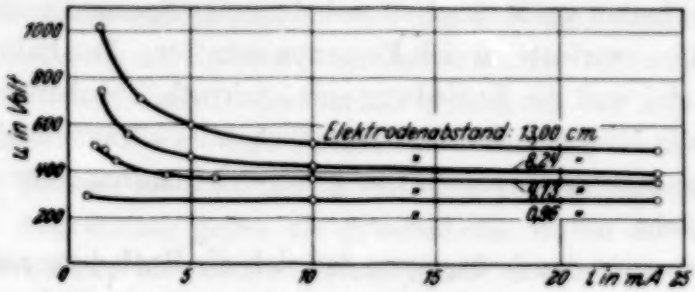
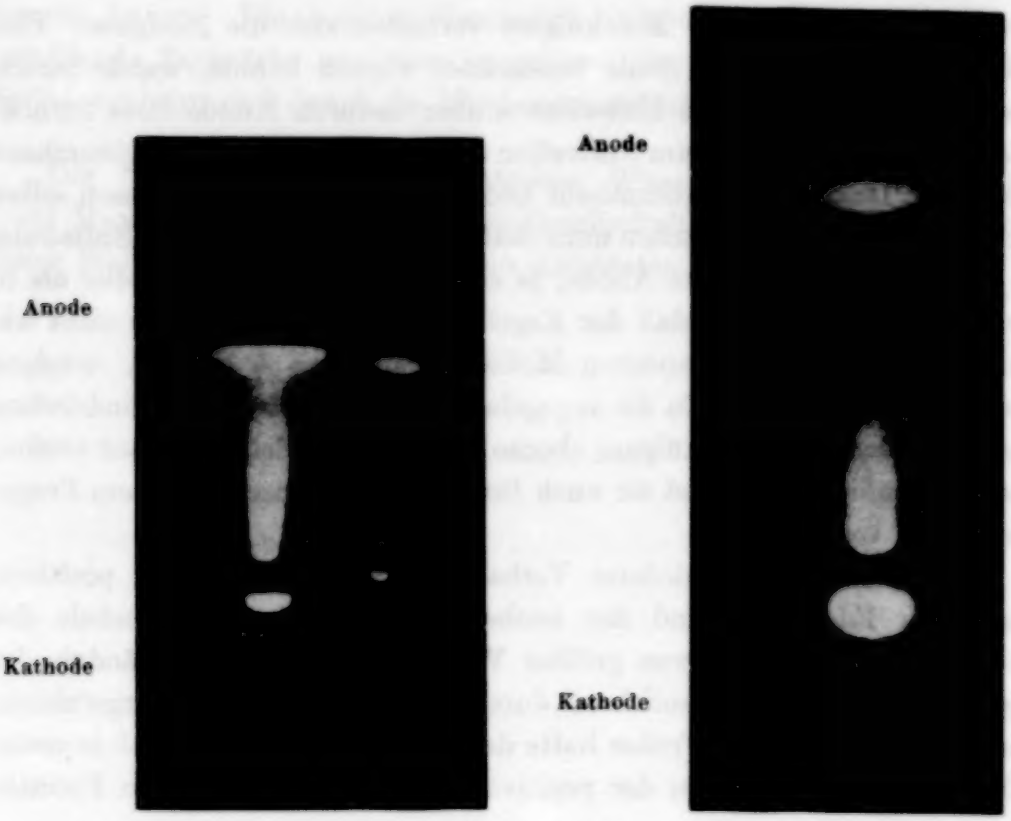


Fig. 8. Wasserstoff. $p = 3{,}90$ mm.

Glimmlicht und Anode relativ langsam wandern und ihre Geschwindigkeit von Stoß zu Stoß nur wenig ansteigt, war zu vermuten, daß die seitliche Diffusion ebenso groß wie das Fortschreiten in der Stromrichtung, der Durchmesser der Auftreffstelle auf die Anode also gleich dem Abstand Glimmlicht—Anode wäre. Fig. 10, die die positive Säule in ihrer ganzen Erstreckung für Wasserstoff links und Stickstoff rechts wiedergibt, zeigt, daß die Breitenzunahme der positiven Säule ganz erstaunlich gering ist.



Wasserstoff. $p = 2{,}00$ mm.
Elektrodenabstand 9,4 cm.
$u = 560$ V. $i = 0{,}91$ mA.

Stickstoff. $p = 0{,}85$ mm.
Elektrodenabstand 19,0 cm.
$u = 790$ V. $i = 0{,}36$ mA.

Fig. 10.

Links beträgt der Kegelwinkel der Säule in der unteren Hälfte 13°, rechts sogar nur 4°. Erst unmittelbar vor der Anode tritt eine stärkere Verbreiterung auf. Außerdem läßt auf dem linken Bild der Reflex an der Hinterwand des Rezipienten sehr gut erkennen, daß die positive Säule geschichtet ist. In der eigentlichen Aufnahme mußten die Schichten überbelichtet werden, um den lichtschwachen oberen Teil der Säule zu erhalten.

Eine Erklärung läßt sich vielleicht auf Grund folgender Überlegungen gewinnen. 1. Die seitliche Diffusion der positiven Ionen ist sehr gering,

weil sie bei jedem Stoß im Mittel die Hälfte ihrer Energie verlieren, also immer wieder von neuem in Richtung auf die Anode zu beschleunigt werden. Die infolgedessen zusammenbleibenden positiven Ionen halten ihrerseits die Elektronen durch elektrostatische Anziehung zusammen. 2. Die elektrischen Feldlinien haben die in Fig. 2 unten angegebene Form. Sie stoßen die Elektronen, die aus der Entladung entweichen wollen, zurück und drängen dadurch ebenfalls die positive Säule zu einem spitzen Kegel zusammen.

Völlig anders als die Molekülgase verhalten sich die Edelgase. Daß bei ihnen keine positive Säule beobachtet werden konnte, wurde bereits erwähnt. Die Elektronen hinterlassen aber dadurch Kunde ihres zurückgelegten Weges, daß sie beim Auftreffen auf die Anode die Anodenglimmhaut erzeugen. Diese Anodenglimmhaut bedeckte nun bei den Edelgasen selbst bei den kleinsten Stromstärken unmittelbar vor dem Abreißen der Entladung die gesamte 18,5 cm breite Anode, ja sie war sogar am Rand heller als in der Mitte. Daraus folgt, daß der Kegelwinkel bei den Edelgasen nicht wie bei Stickstoff und den anderen Molekülgasen etwa 4 bis 13°, sondern mindestens 90° beträgt. Da die angegebene Erklärung der fast zylindrischen positiven Säule der Molekülgase ebenso gut für die Edelgase gelten müßte, hier aber völlig versagt, ist sie auch für die Molekülgase mit einem Fragezeichen zu versehen.

Dieses völlig verschiedene Verhalten der (unsichtbaren) positiven Säule von Edelgasen und der beobachteten positiven Raumsäule der Molekülgase scheint uns von größter Wichtigkeit für das Verständnis der Eigenschaften der gewöhnlichen, durch die Gefäßwand hervorgerufenen positiven Säule zu sein. Früher hatte der eine von uns gezeigt, daß in erster Näherung der Gradient in der positiven Säule durch die beiden Formeln

$$\text{grad} = \frac{C}{r} \text{ bei Edelgasen,}$$

$$\text{grad} = \frac{C \cdot p^{2/3}}{r^{1/3}} \text{ bei Molekülgasen}$$

gegeben ist. Diese beiden verschiedenen Gesetze dürften mit dem prinzipiell verschiedenen Strömungsmechanismus in den beiden Gasgruppen eng zusammenhängen.

Aus diesem verschiedenen Verhalten von Molekülgasen und Edelgasen in der Ausbildung einer positiven Raumsäule erklärt sich auch die in Abschnitt 2 berichtete Erscheinung, daß bei den Molekülgasen bei größeren Drucken die Mindeststromstärke mit zunehmendem Elektrodenabstand

nicht abnimmt, sondern steigt. Voraussetzung hierfür war eine vom Elektrodenabstand praktisch unabhängige Brennspannung. Diese ist bei Edelgasen und bei Molekülgasen bei geringen Drucken vorhanden, während bei Molekülgasen bei größeren Drucken gemäß Fig. 6 u. 8 die Brennspannung der Mindeststromstärke mit dem Elektrodenabstand stark ansteigt. Auch daß nach Abschnitt 3 die Mindeststromstärke der Molekülgase nicht, wie theoretisch gefordert, vom Druck unabhängig ist, dürfte in der mit dem Druck zunehmenden Mitwirkung der positiven Säule beim Erlöschen seine Ursache haben. Die positive Raumsäule vergrößert die die Entladung umhüllende Feldstärke und diese vergrößert die Ionenabsaugung aus der Entladungsbahn und damit die Mindeststromstärke.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und Herrn Dr. Karl Mey, Direktor bei der Osram-Gesellschaft, möchten wir auch an dieser Stelle für die Überlassung von Apparaten bestens danken.

(Mitteilung aus dem Institut für allgemeine Elektrotechnik
der Technischen Hochschule Dresden.)

Die Empfindlichkeit der Nullinstrumente bei Brückenschaltungen zum Messen von Wechselspannungen.

Von **W. Spielhagen** in Dresden.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juni 1932.)

Zum genauen Messen der Größe und Phase von Wechselspannungen verwendet man Kunstschaltungen, die aus Wirk- und Blindwiderständen bestehen, mit denen man eine bekannte veränderliche Spannung herstellen, und mit Hilfe eines Nullinstrumentes gegen eine zu messende Spannung kompensieren kann. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich auf technische Frequenzen (50 ∼/sec) und auf solche Schaltungen, die durch die gleiche Stromquelle gespeist werden, wie die zu messende Spannung. Déguisne hat eine große Zahl derartiger Schaltungen beschrieben[1]), die das Kompensieren sowohl bei kleiner als großer Phasenverschiebung gestatten. Die Anwendungsgebiete der Kompensationsschaltungen sind von Krukowski und von Geyger wesentlich erweitert worden; auch die günstigste Wahl des Nullinstrumentes hat Geyger untersucht[2]). Oft ist es von Vorteil, sich vor Beginn der Messungen über die von dem Nullinstrument zu verlangende Empfindlichkeit zu unterrichten, da ein zu gering empfindliches Instrument die Genauigkeit der Schaltung nicht ausnutzt, ein zu hoch empfindliches dagegen die Kompensation unnötig erschwert. Für die Auswahl der Empfindlichkeit können zwei Gesichtspunkte maßgebend sein, entweder der durch ungenaue Widerstände und dergleichen beim Kompensieren mögliche Fehler oder die durch die kleinste Regelbarkeit der in der Schaltung enthaltenen veränderlichen Widerstände gegebene Empfindlichkeit der Meßschaltung.

I. Auswahl des Nullinstrumentes auf Grund der Fehlermöglichkeiten der Meßschaltung. Gewöhnlich wird man nach vollzogener Kompensation der Berechnung von Größe und Phase der unbekannten Spannung die auf den Widerständen angegebenen Nennwerte derselben zugrunde legen. Trotz sorgfältigster Herstellung weichen auch bei Präzisionswiderständen die Nennwerte mehr oder weniger vom wahren Wert ab. So garantieren

[1]) Vgl. Archiv für Elektrotechnik 1917, S. 303.
[2]) Vgl. u. a. Helios 1930, S. 410.

die Herstellerfirmen bei den in den Brückenschaltungen vorzugsweise verwendeten, winkelfreien Präzisions-Kurbelwiderständen eine Genauigkeit bis zu 0,02%, bei den Selbstinduktionsnormalen 0,5 bis 0,1% und bei den Präzisions-Glimmerkondensatoren, je nach Größe, 0,1 bis 2%. Mit diesen Abweichungen vom Sollwert und unter der Voraussetzung, daß sich die Fehler der einzelnen Elemente der Schaltung im ungünstigsten Falle addieren, ergeben sich Fehler bei der Berechnung der Größe und Phase der zu messenden Spannung, deren Größe an Hand der Schaltung Fig. 1 gezeigt werden soll. Die Schaltung, wie sie z. B. zum Eichen von Spannungswandlern verwendet wird, erlaubt, die Kompensationsspannung U_2 gegen die Gesamtspannung U_1 sowohl voreilend als nacheilend zu verschieben. Die Phasenverschiebung werde mit einem Präzisionskondensator C mit drei Kurbeldekaden bis 1 μF, die Größe von U_2 mit einem winkelfreien Dekaden-Kurbelwiderstand R_b eingestellt. Die Rechnung ergibt für den Phasenverschiebungswinkel:

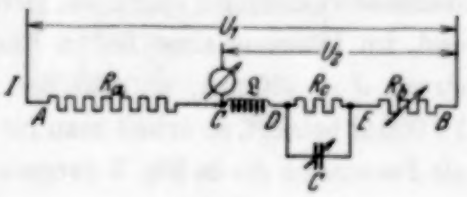


Fig. 1.

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{R_a\,[R_c^2\,\omega\,C - \omega\,L]}{(R_b + R_c)\,(R_a + R_b + R_c) + \omega\,L\cdot(\omega\,L - 2\,R_c^2\,\omega\,C)} \approx \frac{R_a\cdot[R_c^2\,\omega\,C - \omega\,L]}{(R_b + R_c)\,(R_a + R_b + R_c)} \qquad (1)$$

und für U_2, ausgedrückt durch das Übersetzungsverhältnis $\ddot{u} = U_1/U_2$:

$$\ddot{u} = \sqrt{\frac{(R_a + R_b + R_c)^2 + \omega\,L\cdot(\omega\,L - 2\,R_c^2\,\omega\,C)}{(R_b + R_c)^2 + \omega\,L\cdot(\omega\,L - 2\,R_c^2\,\omega\,C)}} \approx \frac{R_a + R_b + R_c}{R_b + R_c}. \qquad (2)$$

Durch die Abweichungen der Wirk- und Blindwiderstände vom Nennwert ergibt sich ein Fehler $\Delta\delta$ des Phasenwinkels, den man durch Differenzieren der Formel (1) nach den einzelnen Widerständen berechnen kann:

$$\Delta\,\delta = \frac{d\operatorname{tg}\delta}{d\,R_a}\,\Delta\,R_a + \frac{d\operatorname{tg}\delta}{d\,R_b}\,\Delta\,R_b + \cdots \qquad (3)$$

entsprechend für das Übersetzungsverhältnis nach (2) ein Fehler:

$$\Delta\,\ddot{u} = \frac{d\,\ddot{u}}{d\,R_a}\,\Delta\,R_a + \frac{d\,\ddot{u}}{d\,R_b}\,\Delta\,R_b + \cdots \qquad (4)$$

Die Abweichungen $\Delta\delta$ und $\Delta\ddot{u}$ sind gleichbedeutend damit, daß beim Kompensieren nicht eine Spannung U_2, sondern U_2' eingestellt wurde

(Fig. 2), die gegen U_2 um u abweicht. Der Betrag von u ist also ein Maß für den durch ungenaue Widerstände verursachten Fehler. Für $U_2' = U_2 \cdot (1+\varepsilon)$ findet man mit Hilfe des Kosinussatzes aus Fig. 2:

$$u = U_2 \cdot \sqrt{(1+\varepsilon)\cdot \Delta\delta^2 + \varepsilon^2}. \qquad (5)$$

Legt man für ΔR_a, ΔR_b usw. die oben angegebenen möglichen Widerstandsabweichungen zugrunde, ferner eine Gesamtspannung $U_1 = 1000$ Volt und, im Interesse einer hohen Empfindlichkeit, einen maximalen Gesamtstrom $J = 100$ mA, so daß der Gesamtwiderstand der Schaltung etwa $10\,000\,\Omega$ beträgt, so erhält man für verschiedene Übersetzungsverhältnisse $\ddot{u}$ als Parameter die in Fig. 3 dargestellten Fehlerspannungen u. Da das Null-

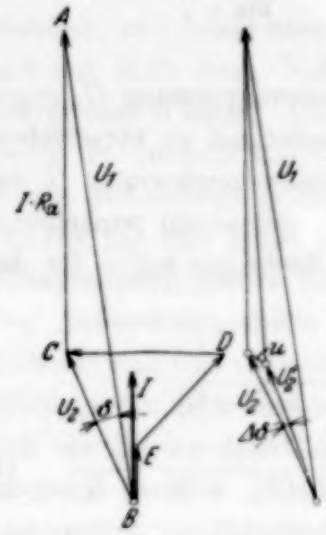


Fig. 2.

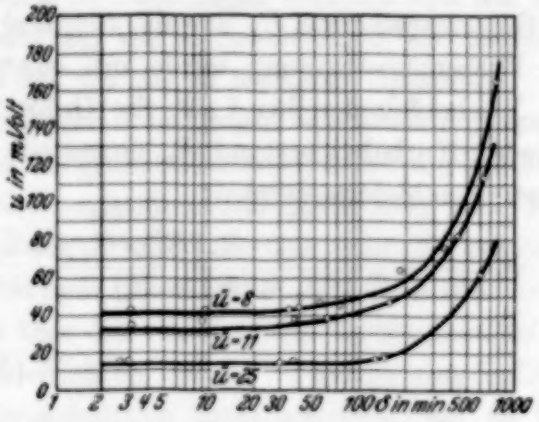


Fig. 3.

instrument auf die Fehlerspannung u noch nicht anzusprechen braucht, kommt man je nach dem Übersetzungsverhältnis mit einem Instrument von 15 bis 40 mV/mm Spannungsempfindlichkeit vollkommen aus. Legt man vor das Nullinstrument zur besseren Widerstandsanpassung einen Transformator (vgl. Fig. 5), so erhöht sich die zu verlangende Spannungsempfindlichkeit mit dem Übersetzungsverhältnis des Transformators. Beträgt die Gesamtspannung U_1 statt 1000 Volt nur 100 Volt, so erniedrigt sich die Fehlergrenze bei gleichem Gesamtstrom um etwa 40%; man würde also bei einem Phasenwinkel $\delta = 20$ Minuten und einem Übersetzungsverhältnis $\ddot{u} = 25$ für u statt 15 mV nur 9 mV erhalten. Für höhere Gesamtspannungen U_1 erhält man ebenso wie für kleinere Meßströme J größere Fehlerspannungen. Die Abweichungen sind jedoch so gering, daß die Fehlerspannungen u auch bei einem mehrfach so großen Gesamtwiderstand,

als dem der Rechnung zugrunde gelegten, noch in der gleichen Größenordnung bleiben, wie die oben für u angegebenen Werte. Zu ganz ähnlichem Ergebnis kommt man, wenn man in entsprechender Weise die Schaltung Fig. 4a zum Herstellen nur voreilender, oder die Schaltung Fig. 4b zum Herstellen nur nacheilender Kompensationsspannungen untersucht. Da außer den

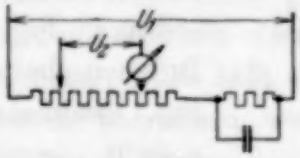


Fig. 4a.

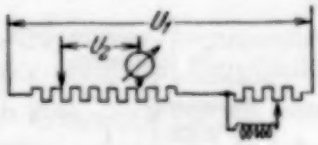


Fig. 4b.

Meßgerätefehlern noch Beobachtungsfehler, ferner Fehler durch ungünstigen Aufbau der Schaltung (störende Fremdfelder), die sich nicht rechnerisch erfassen lassen, auftreten können, dürfte nach der Fehlerrechnung eine Spannungsempfindlichkeit von 15 mV/mm, bei Verwendung eines Anpassungstransformators ($\ddot{u} \approx 1:10$ bis $1:20$) von 1 mV/mm für das Nullinstrument in Kompensationsschaltungen ausreichend sein.

II. Auswahl des Nullinstrumentes auf Grund der Empfindlichkeit der Meßschaltung. Sofern die in den Brückenschaltungen verwendeten Widerstände, etwa durch Eichung in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, genauer bekannt sind, als oben angenommen wurde, und ihr genauester Eichwert der Berechnung der Kompensationsspannung zugrunde gelegt wird, ist die ausnutzbare Empfindlichkeit des Nullinstruments schließlich durch die kleinsten Regelstufen der Widerstände der Schaltung begrenzt. In der Schaltung Fig. 1 regelt man z. B. die Kompensationsspannung U_2 der Größe nach mit dem Dekaden-Kurbelwiderstand R_b (Grobregelung), der Phase nach mit dem Dekaden-Kurbelkondensator C (Feinregelung). Die kleinste meist praktisch vorkommende Unterteilung von R_b ist 0,1 Ω, von C: 0,001 μF. Die Empfindlichkeit, bei der das Nullinstrument auf eine Änderung von R_b um $\pm 0{,}1\,\Omega$ noch gerade anspricht (1 mm Ausschlag), werde als untere Empfindlichkeitsgrenze, die, bei der es auf eine Änderung von C um $\pm 0{,}001\,\mu$F noch anspricht, als obere Empfindlichkeitsgrenze bezeichnet. Die beiden Empfindlichkeitsgrenzen lassen sich durch Rechnung aus den Formeln (1), (2) und (5) bestimmen, indem man aus (1) und (2) die Änderung des Phasenwinkels $\Delta\delta = \delta_1 - \delta_2$ und des Übersetzungsverhältnisses $\Delta\ddot{u} = \ddot{u}_1 - \ddot{u}_2$ bei einer Änderung von R_b um $\pm 0{,}1\,\Omega$ oder von C um $\pm 0{,}001\,\mu$F und danach aus (5) die sich dadurch ergebende Spannung u am Nullinstrument berechnet. Durch Festsetzung, daß bei

dieser Spannung der Ausschlag des Instruments 1 mm sein soll, erhält man die zu verlangende kleinste und größte Spannungsempfindlichkeit oder die untere und obere Empfindlichkeitsgrenze. Man kann auch die Empfindlichkeitsgrenzen durch Versuch mit Hilfe eines fremderregten Spiegeldynamometers bestimmen. In der Anordnung Fig. 5 ist die Brückenschaltung nach Fig. 1 zweimal zusammengestellt; einmal zwischen A und B, ein andermal zwischen A' und B'. Mit Hilfe der Schaltung AB wird zwischen C und B eine Spannung bestimmter Größe und Phase (entsprechend etwa der Sekundärspannung eines Spannungswandlers) eingestellt und diese mit Hilfe der Schaltung $A'B'$ zwischen C' und B' kompensiert. Die Erregung des zur Widerstandsanpassung über einen Transformator angeschlossenen hochempfindlichen Spiegeldynamometers wird nach vollzogener Nullabgleichung so verändert, daß es einmal auf eine Änderung von R_b um $\pm 0{,}1\,\Omega$, ein andermal auf eine Änderung von C um $\pm 0{,}001\,\mu$F mit 1 mm Ausschlag anspricht. Die durch anschließende Eichung für jede Erregung ermittelte Empfindlichkeit ergibt dann die untere oder obere Empfindlichkeitsgrenze. Die sowohl durch Rechnung als durch Versuch wiederum für $U_1 = 1000$ Volt und $J = 100$ mA ermittelten Werte für die Empfindlichkeitsgrenzen zeigen nach Fig. 6 eine gute Übereinstimmung, wenngleich die Versuchswerte, wie infolge der möglichen Beobachtungsfehler nicht anders zu erwarten, etwas streuen. Die Grenzen sind vom Phasenwinkel δ fast gar nicht, wohl aber vom Übersetzungsverhältnis $\ddot{u}$ abhängig. Für die Schaltungen nach Fig. 4a und 4b zur Herstellung

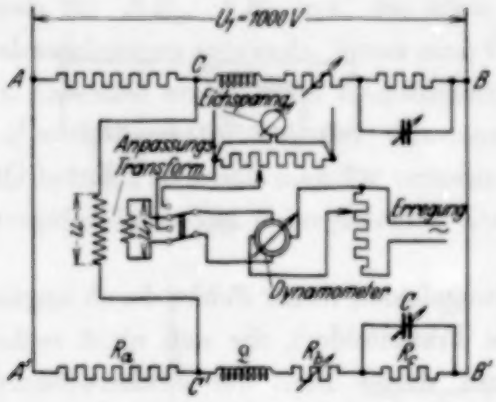


Fig. 5.

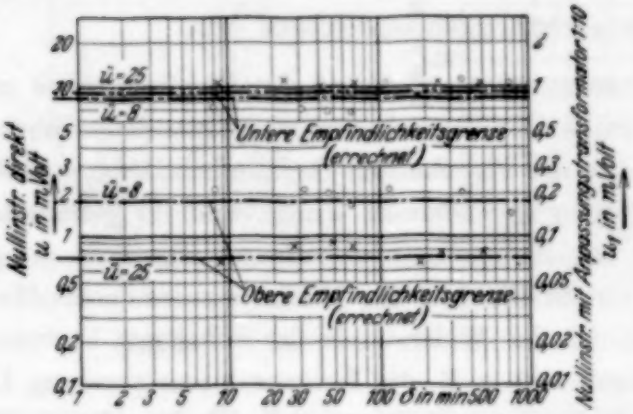


Fig. 6.

nur voreilender oder nur nacheilender Kompensationsspannungen kommt man zu gleichem Ergebnis. Demnach beträgt also, nach der Empfindlichkeit der Meßschaltung beurteilt, die vom Nullinstrument mindestens zu verlangende Spannungsempfindlichkeit etwa 10 mV/mm, die größte noch ausnutzbare Empfindlichkeit etwa 1 mV/mm. Wird vor das Nullinstrument ein Anpassungstransformator geschaltet mit dem Übersetzungsverhältnis 1 : 10, so sind die Grenzen etwa 1 und 0,1 mV/mm.

Nur in einem Falle läßt sich eine noch größere Empfindlichkeit des Nullinstruments ausnutzen, wenn nämlich das Instrument von der Nullstellung aus nach beiden Seiten ausschlägt, wie z. B. das fremderregte Dynamometer. Mit diesen Instrumenten gelingt es, den zur Kompensation einer unbekannten Spannung einzustellenden Wert am Dekadenkondensator oder Dekadenwiderstand durch Interpolation noch um eine Dezimalstelle genauer zu bestimmen, als die kleinste Dekadeneinheit beträgt, so daß man mit einem hochempfindlichen Spiegeldynamometer bei Fremderregung noch eine Spannungsempfindlichkeit von 0,01 mV/mm ausnutzen kann. Das fremderregte Spiegeldynamometer als Nullinstrument ist gegenüber dem Vibrationsgalvanometer bisher mehr vernachlässigt worden als es verdient, denn es steht an Empfindlichkeit (maximal 10^{-9} Amp./mm oder 10^{-8} Volt/mm) diesem nicht nach und ermöglicht, da es die Nullstellung überschneidet, oft ein sehr viel schnelleres Kompensieren. Gute Abschirmung gegen Fremdfelder und eine Spannung, die möglichst frei von störenden Oberwellen, ist natürlich Voraussetzung für seinen Gebrauch.

Zur Wanderungsgeschwindigkeit von Elektronen.

Von **M. Didlaukis** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. Juni 1932.)

Einfache Methode zur exakten Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit von Elektronen unter sehr allgemeinen Annahmen. Betrachtung von Spezialfällen. Anwendung auf Experimente.

Einleitung. Auf den bisher in der Literatur vorliegenden Untersuchungen über die Wanderungsgeschwindigkeit von Elektronen im homogenen elektrischen Felde fußend, wollen wir eine einfache Methode angeben zur exakten Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit auch bei ungleichförmiger Wahrscheinlichkeitsverteilung der Streurichtungen bei Zusammenstößen, bei Vorkommen von unelastischen Stößen und geschwindigkeitsabhängiger freier Weglänge. Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander wird jedoch vernachlässigt.

1. Allgemeine Methode. Wir setzen dabei die Kenntnis folgender Funktionen voraus. $W(E)dE$ = Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron die Energie E hat, $s(E'E)dE\,\Delta t$ = Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen der Energie E' innerhalb Δt durch Stoß nach dem Intervall (E, dE) geworfen wird, $s(E')\,\Delta t = \int s(E'E)dE\,\Delta t$ = Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen der Energie E' innerhalb Δt zusammenstößt, und schließlich $P(E'E)$ = Quotient des mittleren Geschwindigkeitsvektors nach einem Stoß $E' \to E$ durch den Geschwindigkeitsvektor vor dem Stoß [d. h. die mittlere Geschwindigkeit nach einem solchen Stoß beträgt $\mathfrak{v}'\,P(E'E)$, wenn die Geschwindigkeit vor dem Stoß $\mathfrak{v}'$ war]. Der über alle Teilchen der Absolutgeschwindigkeit $v = \sqrt{\frac{2E}{m}}$ genommene Mittelwert der Geschwindigkeitsvektoren $\mathfrak{v}$ heiße $\bar{\mathfrak{v}}$. Dann ist die Wanderungsgeschwindigkeit

$$\int \bar{\mathfrak{v}}\, W(E)\, dE.$$

Wir stellen nun eine Gleichung (2) zur Berechnung von $\bar{\mathfrak{v}}$ auf. Die im Intervall (E, dE) befindlichen $NW(E)dE$-Teilchen legen in der Feldrichtung in der Zeit Δt den Gesamtweg $NW(E)dE\bar{\mathfrak{v}}\,\Delta t$ zurück. Dieser Weg setzt sich zusammen aus dem Beitrag A der Teilchen, die während Δt nicht zusammenstoßen, ferner dem Beitrag B derjenigen, die während Δt zusammenstoßen und *vor* dem Zusammenstoß zu (E, dE) gehören, für diese Zeit, und

dem Beitrag C derjenigen, die während Δt zusammenstoßen und *nachher* zu (E, dE) gehören, für diese Zeit.

$$NW(E)dE\bar{\mathfrak{v}}\Delta t = A + B + C. \tag{1}$$

Wir nehmen Δt so klein, daß $s(E)\,\Delta t < 1$, so daß ein Elektron in dem (gegen die mittlere freie Flugzeit kleinen) Δt höchstens einmal zusammenstoßen kann. Die Beschleunigung heiße b.

$$A = NW(E)dE\left(1 - s(E)\Delta t\right)\left(\bar{\mathfrak{v}}\,\Delta t + \tfrac{1}{2}b\Delta t^2\right),$$

$$B = NW(E)dE\int_0^{\Delta t}\left(\bar{\mathfrak{v}}t + \tfrac{1}{2}bt^2\right)s(E)dt = NW(E)dEs(E)\left(\frac{\bar{\mathfrak{v}}}{2}\Delta t^2 + \frac{b}{6}\Delta t^3\right).$$

Der Mittelwert der Geschwindigkeitsvektoren über alle Teilchen, die von (E', dE) nach (E, dE) geworfen werden, ist $\overline{\overline{\mathfrak{v}' P(E'E)}} = \bar{\bar{\mathfrak{v}}}' P(E'E)$. Ferner ist im statistischen Gleichgewicht $\int W(E')s(E'E)dE' = W(E)s(E)$.

$$C = NdE\int W(E')\,s(E'E)\,\bar{\bar{\mathfrak{v}}}'\,P(E'E)\,dE'\int_0^{\Delta t} t\,dt + NW(E)s(E)\,dE\int_0^{\Delta t}\frac{b}{2}t^2dt.$$

Bei Vernachlässigung der Glieder mit Δt^3 ergibt (1):

$$\bar{\bar{\mathfrak{v}}} = \frac{b}{s(E)} + \int \bar{\bar{\mathfrak{v}}}'\,K(E'E)\,dE' \tag{2}$$

mit $K(E'E) = P(E'E)\dfrac{W(E')\,s(E'E)}{W(E)\,s(E)}$. Man kann annehmen, daß Energiegewinne durch Stoß nicht vorkommen. Also ist $|P| < 1$, also $\int K(E'E)\,dE' < 1$, also konvergiert die Neumannsche Reihe dieser inhomogenen Integralgleichung zweiter Art für $\bar{\bar{\mathfrak{v}}}$[1]).

2. *Spezialfälle.* Kommen keine unelastischen Stöße vor, so kann man $s(E'E)$ gleich Null setzen, außer für $E' = E$. Es folgt aus (2)

$$\bar{\bar{\mathfrak{v}}} = \frac{b}{s(E)\left(1 - P(E)\right)}.$$

Setzt man die Streuwahrscheinlichkeit $w(\vartheta)\,d\vartheta$ unter dem Winkel ϑ gegen die Einfallsrichtung als bekannt voraus, so ist

$$P = \int_0^{180}\cos\vartheta\,w(\vartheta)\,d\vartheta.$$

Ferner ist $b = eF/m$, $s(E) = v/\lambda$ (F = Feldstärke, λ = freie Weglänge). P und λ sind im allgemeinen Funktionen von E. Nimmt man an $P = 0$, so wird

$$\bar{\bar{\mathfrak{v}}} = \frac{eF\lambda}{mv},$$

[1]) Die Gleichung gilt natürlich auch für positive oder negative Ionen.

was bereits bei Langevin[1]) und Townsend[2]) abgeleitet ist, allerdings unter der Voraussetzung $\bar{v} \ll v$. Nimmt man an $P = \text{const}$, $\lambda = \text{const}$, so läßt sich die Wanderungsgeschwindigkeit so schreiben:

$$\frac{eF\lambda}{m(1-P)}\frac{\overline{1}}{v} = a\frac{eF\lambda}{m(1-P)\sqrt{\overline{v^2}}} = b\frac{eF\lambda}{m(1-P)\bar{v}}, \tag{3}$$

wobei a und b noch von der Verteilungsfunktion $W(E)$ abhängen. Im Falle Maxwellscher Verteilung ist $a = \sqrt{\frac{6}{\pi}} = 1{,}38$, $b = 4/\pi = 1{,}27$, was mit einer 1920 von Lenard[3]) angegebenen Formel im Einklang ist. Sämtliche[4]) anderen uns bekannten Berechnungen der Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen machen dieselben Annahmen, ergeben aber infolge verschiedenartiger Vereinfachungen während der Rechnung Resultate, die hiervon im Zahlenfaktor a (oder b) abweichen. Nach der Druyvesteynschen[5]) Verteilung ergibt sich der Faktor a zu

$$\frac{1}{\Gamma(3/4)}\left(\frac{\pi\Gamma(5/4)}{\Gamma(3/4)}\right)^{1/2} = 1{,}24,$$

b zu

$$\frac{\sqrt{\pi}}{\Gamma(3/4)^2} = 1{,}18,$$

während eine von uns[6]) angegebene Verteilung auf $a \approx 1{,}1 \approx b$ schließen läßt.

3. Anwendung. Wir machen den Versuch, die Aussagen des Vorangehenden an bereits vorliegenden experimentellen Untersuchungen zu prüfen. Die von der Townsendschen[7]) Untersuchungsmethode neben anderen wichtigen Aufschlüssen gelieferte mittlere freie Weglänge der Elektronen, deren reziproken Wert wir Q_v (Vielfachstoß-Querschnitt) nennen wollen, versuchen wir mittels des nach anderen[7]) Methoden er-

---

[1]) P. Langevin, Ann. chim. phys. **28**, 335, 1903.

[2]) J. S. Townsend, Electricity in Gases. Oxford 1915. Section 78.

[3]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **60**, 329, 1920.

[4]) Auch die im Grunde anderen Zwecken dienende Rechnung von H. A. Lorentz, Theory of Electrons, S. 266, Leipzig 1909, benutzt Maxwellsche Energieverteilung (wenn auch nicht Geschwindigkeitsverteilung). Die Thomsonsche Ableitungsweise (Conduction of Electricity through Gases, 3. Aufl., S. 79) durch Betrachtung des thermodynamischen Gleichgewichts einer dem äußeren elektrischen Feld entsprechenden barometrischen Dichteverteilung der Elektronen erscheint uns unzulässig. Im übrigen vgl. H. F. Mayer, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **18**, 201, 1922.

[5]) M. J. Druyvesteyn, Physica **10**, 61, 1930.

[6]) M. Didlaukis, ZS. f. Phys. **74**, 624, 1932.

[7]) Literaturverzeichnis siehe bei R. Kollath, Phys. ZS. **31**, 985, 1930.

mittelten Q_e (Einzelstoß-Querschnitt) und des neuerdings auch zum Teil bekannten[1]) $P(E)$ zu berechnen. Den bisher vorliegenden Q_v-Werten liegt der Faktor $a = 0{,}815$ zugrunde, den wir durch den Wert $a = 1{,}1$ ersetzen wollen. Ferner setzen wir in die Formel für die Wanderungsgeschwindigkeit den der „mittleren" Energie entsprechenden Wert von $P(E)$ ein, d. h. wir versuchen die Berechnung von Q_v nach der Formel:

$$Q_v = \frac{0{,}815}{1{,}1}\,(1 - P(E))\cdot Q_e.$$

Die dabei begangenen Vereinfachungen liegen auf der Hand. Das Resultat zeigt die Figur, in der wie üblich die Abszisse den Querschnitt der bei

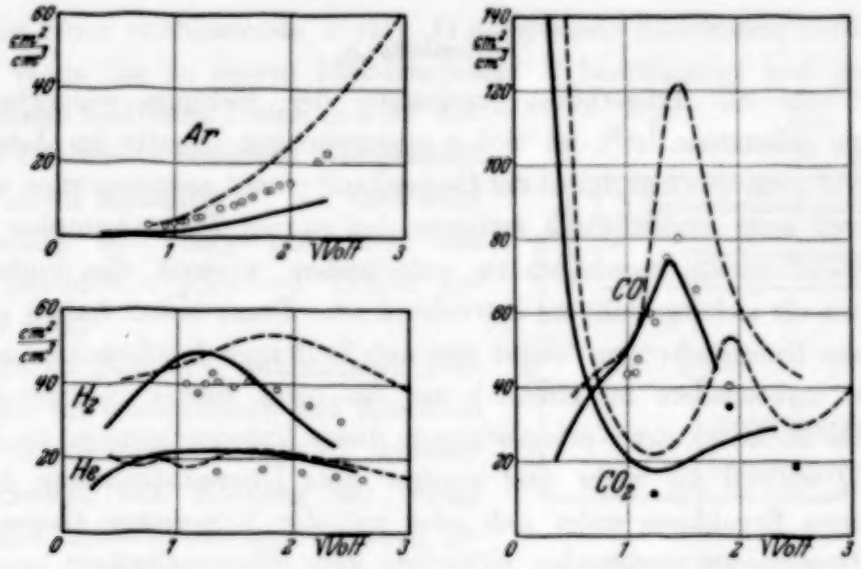


Fig. 1.
– – – Q_e Einzelstoßquerschnitt gegenüber Elektronen.
——— Q_v Vielfachstoßquerschnitt.
○○○ oder ●●● Q_v berechnet aus Q_e und $P(E)$.

$T = 273$ und 1 mm Hg in 1 cm³ enthaltenen Moleküle, die Ordinate die Elektronengeschwindigkeit in $\sqrt{\text{Volt}}$ angibt. Die berechneten Punkte sind durch Kreise, bei CO_2 durch Punkte angedeutet. Über den noch etwas unsicheren Faktor a läßt sich aus der Figur nichts entnehmen. Die Abweichungen der berechneten Punkte von der Q_v-Kurve bei CO_2 werden der Vernachlässigung der Variabilität der freien Weglänge bei den Elektronen eines einzelnen Versuchs in der Formel (3) zuzuschreiben sein.

[1]) C. Ramsauer u. R. Kollath, Ann. d. Phys. **12**, 529, 837, 1932.

Über die Trägerbildungsspannung des Heliums.

Von **Arnold Plümer** in Heidelberg [1]).

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1932.)

Es wird die Frage der kritischen Potentiale des Heliums erneut aufgenommen, um auf rein experimentellem Wege durch eingehende systematische Verfolgung aller die Bestimmung solcher Werte beeinflussenden Einzelfaktoren zu entscheiden, wieweit die bisherige und die neu hinzugefügte Kenntnis über das Helium als zweifelsfrei gesichert zu betrachten ist. Das Ergebnis wird am Schluß der Arbeit zusammengefaßt.

1. Einleitung.

Obwohl die Trägerbildungsspannung des Heliums wiederholt zur Messung gekommen ist[2]), ist in der gegenwärtigen, bereits im Jahre 1927 in Angriff genommenen Arbeit der Gegenstand erneut aufgenommen worden, um durch neue, systematisch variierte, den ganzen Fragenkomplex in sich zusammenfassende Messungen zu entscheiden, wieweit die vorhandene Kenntnis als sichergestellt zu betrachten ist. Denn bisher haben sich die einzelnen Untersuchungen immer nur auf Teilfragen beschränkt, und man konnte, insbesondere im Hinblick auf die nicht immer genügend überzeugende Methodik der Wertegewinnung dieser Untersuchungen, im Zweifel bleiben, wieweit die mehr oder weniger gute Übereinstimmung der verschiedenen Ergebnisse unter sich oder mit der Voraussage theoretischer Betrachtungen als genügendes Kriterium ihrer Einwandfreiheit betrachtet werden darf.

Besonderen Wert legt die vorliegende Untersuchung auf die strenge experimentelle Erfassung des Einflusses von Kontaktpotentialdifferenzen, auf die einwandfreie Festlegung der im Trägerbildungsraum tatsächlich

---

[1]) Dissertation Heidelberg, 13. Juli 1931.

[2]) J. Franck u. Fr. Knipping, Phys. ZS. **20**, 481, 1919; ZS. f. Phys. **1**, 320, 1920; Fr. Horton u. A. C. Davies, Proc. Roy. Soc. London (A) **95**, 408, 1919; Phil. Mag. **42**, 746, 1921; **39**, 592, 1920; Fr. Horton u. D. Bailey, ebenda **40**, 440, 1920; K. T. Compton, ebenda **40**, 553, 1920; Clifton G. Found, Phys. Rev. **16**, 41, 1920; E. G. Dymond, ebenda **29**, 433, 1927; Gg. Glockler, ebenda **27**, 423, 1926; **33**, 175, 1929; J. Howard Mc Millen, ebenda **36**, 1034, 1930; C. van Atta, ebenda **38**, 876, 1931; J. E. Roberts u. R. Whiddington, Phil. Mag. **12**, 962, 1931; J. Franck, ZS. f. Phys. **11**, 155, 1922; J. Franck u. F. Reiche, ebenda **1**, 154, 1920. Weiter auch Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen; Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie.

wirksamen Elektronengeschwindigkeiten und auf die Prüfung der Abhängigkeit der Meßwerte von der Gegenwart bekannter Fremdgaszusätze. Die Untersuchung zeichnet sich außerdem in methodischer Hinsicht dadurch aus, daß neben der bei variierter Elektronengeschwindigkeit erzeugten Trägerzahl gleichzeitig unter den gleichen Bedingungen die erzeugende Elektronenzahl gemessen wird, wodurch es ermöglicht wird, die beobachtete Trägerbildung stets auf die gleiche Elektronenmenge zu beziehen. Besondere Beachtung haben schließlich alle sonstigen möglichen Störungseffekte, wie vor allem die lichtelektrische Wirkung, erfahren.

2. *Meßverfahren.*

Von einer Glühkathode P (Fig. 1) ausgehende Elektronen werden auf ihrem Wege bis zu einem Blendensystem B beschleunigt und gelangen durch einen feldfreien Raum und die mit feinem Drahtnetz bedeckte Käfigblende B_k in einen Meßkäfig K, wo ihre Zahl gleichzeitig mit derjenigen der von ihnen gebildeten positiven Träger gemessen wird.

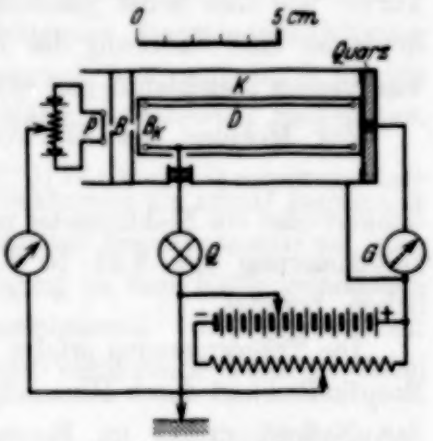


Fig. 1. Meßanordnung.

Alle in Betracht kommenden Fragen sind im wesentlichen mit derselben Versuchsanordnung behandelt worden. Die einzige, zur Klärung der Frage nach der lichtelektrischen Wirkung erforderliche, Abänderung der Meßanordnung besteht in einer Variation der zur Trägermessung bestimmten Elektrode. Als solche sind drei verschiedene Anordnungen benutzt worden:

α eine Drahtkäfigelektrode. Diese in der Fig. 1 wiedergegebene, von Röser [1]) übernommene Anordnung besteht aus zwei 0,5 mm starken Messingringen, die durch vier gleichstarke Messingstäbe miteinander verbunden sind.

β eine Drahtelektrode. Diese besteht aus einem 80 mm langen und 0,8 mm starken Draht, der axial im Käfig angebracht ist. Gegenüber der unter α genannten Elektrode besitzt sie geringere — lichtelektrisch weniger wirksame — Oberfläche und liefert bessere Feldverhältnisse.

γ eine Stabelektrode. Ein 8 mm starker und 80 mm langer Stab an Stelle des Drahtes. Gegenüber der Drahtelektrode besitzt dieser eine stark vergrößerte, der lichtelektrischen Wirkung besonders stark zugängliche Ober-

[1]) K. W. Röser, Heidelberger Dissertation von 1927.

fläche. Dadurch wird es möglich, dieser Störungsquelle besonders nachzugehen.

Zur Gewinnung zusammengehörender Elektronen- und Trägerwerte erfolgt die Messung beider Größen im Käfig gleichzeitig. Die angewandte Schaltweise ist aus Fig. 1 zu ersehen. Sie ist vornehmlich dadurch ausgezeichnet, daß sie die gleichzeitige Messung der in den Käfig K eintretenden Elektronen und der in ihm erzeugten positiven Träger zuläßt. Etwaige Inkonstanz der Strahlenquelle oder Veränderung der Versuchsbedingungen können infolgedessen auf die Meßwerte keinen Einfluß gewinnen. Dadurch wird es außerdem möglich, die Träger jeder Geschwindigkeit durch Bildung des Quotienten: Trägermenge durch sie erzeugende Elektronenmenge — T/Q — auf die Einheit der Elektronenmenge zu beziehen. Nur so erhält man eindeutige Ergebnisse, während eine alleinige Auswertung der Trägerkurve, wie dies sonst geschieht, nicht mit Sicherheit entscheiden läßt, inwieweit eine Änderung der Elektronenmenge, wie sie insbesondere mit wachsender Beschleunigung erfolgt, auf die Trägermenge Einfluß hat.

Zur Messung des Elektronenstromes werden je nach Bedarf zwei Galvanometer G von $2{,}15 \cdot 10^{-8}$ bis $5{,}4 \cdot 10^{-11}$ Coulomb/sec · Skt. Empfindlichkeit oder ein Elektrometer mit Zusatzkapazitäten, die eine Empfindlichkeitsänderung von $3{,}44 \cdot 10^{-11}$ bis $1{,}76 \cdot 10^{-13}$ Coulomb/sec · Skt. ermöglichen, benutzt.

Die Trägermessung erfolgt mit einem Quadrantelektrometer Q, dessen Empfindlichkeit durch Hinzuschalten von Kapazitäten und durch Änderung der Nadelspannung im Bereich $8{,}8 \cdot 10^{-10}$ bis $2{,}88 \cdot 10^{-15}$ Coulomb/Skt. geändert werden kann.

Die Metalleinrichtung ist in eine Glasröhre luftdicht eingeschlossen. Sämtliche elektrischen Zuleitungen sind zur Vermeidung von störenden Dämpfen in das Glas eingeschmolzen. Als Elektrodenansätze dienen geerdete Kupfereinschmelzungen, die aus kurzen Kupferrohren bestehen, an deren beiden Enden je ein Flintglasrohr angeschmolzen ist. Zur Ermöglichung eines elektrostatischen Schutzes und zur Verhütung von Wandaufladungen wird ein Messingrohr mit gutem Kontakt in das Kupferrohr hineingeschoben. — Als Träger der Glühkathode dient ein angeschmolzener Lampensockel.

Das zur Untersuchung verwandte Helium stammt von der Linde A.-G.[1]) und enthält nach Angabe 0,7% Neon.

---

[1]) Dasselbe wurde dem Physikalischen Institut entgegenkommend zur Verfügung gestellt, wofür hier bestens gedankt sei.

Evakuiert wird durch eine Quecksilberdiffusionspumpe. Dämpfe werden durch in flüssiger Luft gekühlte Ansätze ausgefroren. Zur Trocknung dienen P_2O_5-Gefäße. Die Gasdruckmessung geschieht durch ein Kompressionsmanometer.

3. Elektronengeschwindigkeit.

Die bei Trägermessungen erforderliche genaue Kenntnis der Elektronengeschwindigkeit am Ort der Wirkung unter den bei der Trägerbildung bestehenden Verhältnissen macht es nötig, alle Einflüsse, die neben der angelegten Potentialdifferenz auf die Elektronengeschwindigkeit einwirken, auszuschalten oder in geeigneter Weise zu berücksichtigen. So läßt sich der Einfluß des Potentialabfalls am Glühdraht durch Verwendung enger Blenden in Verbindung mit einer symmetrischen Widerstandsanordnung im Heizstromkreis beseitigen. Die Mitwirkung anderer Einflüsse (Kontaktpotentiale, Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen, Raumladungswirkung und noch verborgene Einflüsse) wird summarisch bestimmt durch direkte Geschwindigkeitsmessung an den in den Käfig eintretenden Elektronen. Dies kann in folgender Weise geschehen:

Nach der Beschleunigung laufen die Elektronen als scharf begrenzter Strahl gegen ein zwischen B und B_K geschaltetes Bremspotential an. Gemessen wird die bei gegebener Beschleunigung in den Käfig gelangende Elektronenmenge als Funktion der Bremsspannung. Das jeweils zur Trägermessung angewandte, im Käfiginnern vorhandene Feld ist dabei unverändert. Da unter den gewählten Versuchsbedingungen die Elektronen normal zu B_K auftreffen, so wird mit dieser Gegenfeldmethode die wirkliche Geschwindigkeit gemessen, mit der die Elektronen in den Meßraum eintreten. Diese ist gleich der zur Elektronenzurücktreibung zwischen B und B_K erforderlichen Bremsspannung, wie folgende Überlegung zeigt:

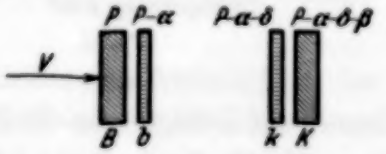


Fig. 2.

B und K seien Blenden und b und k auf diesen haftende Oberflächenschichten (Fig. 2). Die zugehörigen Potentiale seien: P, $P-\alpha$, $P-\alpha-\delta$, $P-\alpha-\delta-\beta$, gemessen in Volt.

Ein B in Richtung auf K mit der Geschwindigkeit V Volt durchsetzendes Elektron besitzt auf seinem weiteren Wege bei b die Geschwindigkeit $V-\alpha$ Volt, bei k die Geschwindigkeit $V-\alpha-\delta$ Volt, bei K die Geschwindigkeit $V-\alpha-\delta-\beta$ Volt. Soll die Elektronengeschwindigkeit bei K gleich 0 Volt werden, so muß K gegenüber B noch um G Volt negativ

aufgeladen werden, so daß $V - \alpha - \delta - \beta - G = 0$, woraus sich für $G = V - \alpha - \beta - \delta$ Volt ergibt; das aber ist die Voltgeschwindigkeit, mit der die Elektronen zuvor auf K aufgetroffen sind.

Bei bekanntem V läßt sich auf diese Weise eine zwischen B und K bestehende Kontaktpotentialdifferenz[1]) bestimmen.

Die Geschwindigkeit der schnellsten Elektronen eines Strahles läßt sich durch allmähliches Verkleinern eines zunächst alle Elektronen zurücktreibenden Bremspotentials bestimmen.

Solche Geschwindigkeitsmessungen werden mit jeder Trägerbildungsmessung verbunden. Um einige wesentliche Einflüsse hier besonders hervorzuheben, sei auf Fig. 3 verwiesen. Sie gibt die Geschwindigkeitsverteilungskurven unter vier verschiedenen Versuchsbedingungen wieder.

Der der Abszissenachse nahe parallele Verlauf der im *Vakuum* gemessenen Kurve 1 und ihr steiler Abfall zeigen, daß der Strahl keine schieflaufenden und langsamen Elektronen enthält. Die wahre Elektronengeschwindigkeit erweist sich um 1 Volt höher als der beschleunigenden Spannung entspricht.

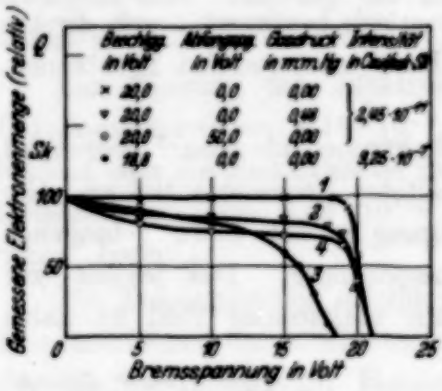


Fig. 3.

Zeichen für die *Einwirkung von Gasmolekülen* auf die Elektronengeschwindigkeit sind der auf das Vorhandensein von durch Zusammenstöße mit Gasmolekülen verlangsamten Elektronen hinweisende Abfall der Kurve 2 bei kleinen Voltgeschwindigkeiten und deren auf infolge von Reflexion an Gasmolekülen schieflaufende Elektronen hindeutende leichte Neigung.

Bei Verwendung *starker Elektronenströme* werden Geschwindigkeitsverteilungskurven von der durch Kurve 3 wiedergegebenen Form gewonnen. Die für die Messungen erforderliche Selektivität der Elektronengeschwindigkeit tritt hier stark zurück; solche Ströme sind deshalb als wenig geeignet für Untersuchungen mit möglichst einheitlicher Elektronengeschwindigkeit anzusehen[2]).

Den Einfluß der für die Trägermessung erforderlichen *Abfangspannung* im Meßkäfig auf die Geschwindigkeitsverteilung zeigt Kurve 4. Das

[1]) Vgl. A. Becker, Ann. d. Phys. **78**, 100, 1925.

[2]) Was bei den meisten He-Untersuchungen nicht beachtet worden ist; vgl. dazu auch J. Franck u. P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen.

Käfigfeld greift durch die Maschen der Käfigblende hindurch und überlagert sich dem angelegten Bremsfeld. Daher wird ein sehr großer Teil der Elektronen des Strahles schon durch geringere Bremspotentiale von B_K zurückgetrieben als beim Fehlen eines Feldes im Käfig nötig wären. Die Tatsache jedoch, daß das größte Bremspotential mit und ohne Feld im Käfig das gleiche bleibt, deutet darauf hin, daß die schnellsten in der Feldachse verlaufenden Elektronen, deren Trägerbildung vornehmlich in Betracht kommt, dem Einfluß des Abfangfeldes entzogen bleiben.

Von der *beschleunigenden Potentialdifferenz* erwies sich die *Form* der Geschwindigkeitsverteilungskurve als unabhängig. Ferner blieb die Differenz zwischen der angelegten Beschleunigungs- und der maximalen Bremsspannung konstant. Dadurch ist es möglich, aus der Beobachtung dieser Differenz für nur eine Beschleunigung auf die wahre Elektronengeschwindigkeit für jede andere Beschleunigung zu schließen.

4. *Trägermessung.*

Es wird die +-Trägermenge gemessen in ihrer Abhängigkeit von der Voltgeschwindigkeit der sie erzeugenden Elektronen. Die zum *Beginn der positiven Aufladung* gehörende Voltgeschwindigkeit ist die Trägerbildungsspannung. Zu beachten ist jedoch, daß die Moleküle schon unterhalb der Trägerbildungsspannung durch die Elektronen zur Emission kurzwelligen Lichtes angeregt werden können, das durch lichtelektrischen Effekt am Auffänger Trägerbildung schon unterhalb der wahren Trägerbildungsspannung vortäuschen kann.

Als Elektronengeschwindigkeit gilt die Eintrittsgeschwindigkeit der Elektronen in den Käfig. Diese Geschwindigkeit besitzen die Elektronen jedoch nur unmittelbar bei der Käfigblende und an der Auftreffstelle auf die hintere Käfigwand. Denn wenn auch die Elektrodenanordnung so gewählt ist, daß das zur Trägerabfangung erforderliche Feld überwiegend quer zur Strahlbahn gerichtet ist, so ist doch anfänglich mit einer kleinen Verzögerung und gegen Bahnende mit einer entsprechenden Beschleunigung wenigstens eines Bruchteils der eintretenden Elektronen zu rechnen. Es ist von vornherein anzunehmen, daß diese mögliche Geschwindigkeitsfälschung das Einsetzen der Trägerbildung nicht stören wird, und die mit variierter Abfangspannung durchgeführte Prüfung dieser Annahme spricht tatsächlich in diesem Sinne.

Wir betrachten im folgenden zunächst die mit der *Drahtkäfigelektrode* α durchgeführten Versuche.

Bei verschiedener *Abfangspannung* aufgenommene Trägermessungen mit den dazugehörenden Geschwindigkeitsverteilungen zeigt Fig. 4. Die Kurven zeigen gleichen Beginn des Anstiegs bei etwa 14 Volt und Übergangsstellen in neue Kurvenäste bei 18,3 und 23,3 Volt. Diese Punkte und nicht, wie es vielfach ohne nähere Begründung geschieht, die Schnittpunkte der an die Kurvenäste gelegten Tangenten (gestrichelt angedeutet) wollen wir als die kritischen Daten ansehen, da durch *diese* der Beginn eines positiven Stromes bzw. eines gesteigerten positiven Stromes angezeigt wird.

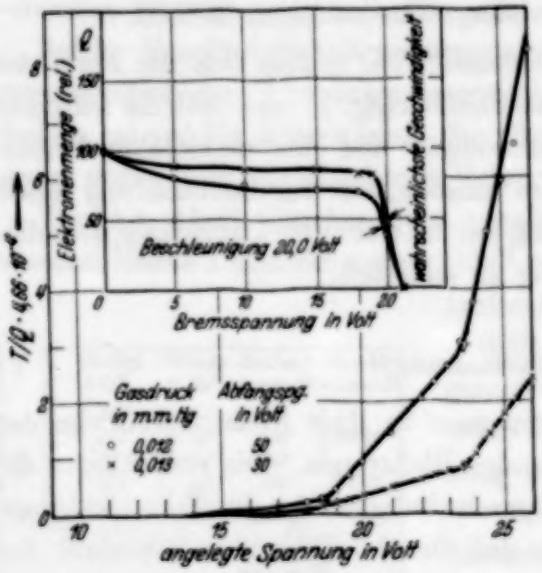


Fig. 4.
Variation der Abfangspannung.

Trotz der Veränderung der Geschwindigkeitsverteilung erfolgt eine Änderung der so festgelegten kritischen Potentiale mit Änderung der Abfangspannung nicht. Da in beiden Fällen nur die Maximalgeschwindigkeit die gleiche geblieben ist, während sich sowohl die wahrscheinlichste Geschwindigkeit als auch die Verteilung der übrigen Geschwindigkeiten geändert haben, ist zu schließen, daß an den kritischen Stellen, zum mindesten weit überwiegend, die vorhandenen *Maximal*geschwindigkeiten gewirkt haben. Das aber erfordert eine Korrektion der beobachteten Voltwerte um die Differenz zwischen angelegtem Beschleunigungs- und maximalem Bremspotential der zugehörigen Geschwindigkeitsverteilung, so daß sich als kritische Potentiale ergeben: 19,3 Volt und 24,3 Volt.

Das ersichtliche Anwachsen der abgefangenen Trägermengen mit der Abfangspannung deutet an, daß die kleinere Spannung noch nicht die Sättigungsspannung war, was aber die Lage der Knickstellen, auf die es hier allein ankommt, nicht beeinflußt.

Ebenso hat *Druckerhöhung* nur im gleichen Sinne erfolgende Trägermengenänderung zur Folge (Fig. 5), obwohl auch in diesem Falle Änderung der Geschwindigkeitsverteilung eintritt. Wie im vorhergehenden Falle sind auch nur die Maximalgeschwindigkeiten die gleichen geblieben, und eine in gleicher Weise angebrachte Korrektion der beobachteten Voltwerte liefert wiederum für die kritischen Potentiale die Werte: 19,3 und 24,3 Volt.

Bei *verschiedener Primärintensität* aufgenommene Messungen gibt Fig. 6 wieder. Die mit starken Elektronenströmen erhaltenen Trägerkurven zeigen alle sehr wenig ausgeprägte Neigungsänderungen. Entsprechend den Abweichungen zwischen Beschleunigungs- und maximaler Bremsspannung bei den zugehörigen Geschwindigkeitsverteilungen, fallen auch die beobachteten T/Q-Kurvenzüge weit auseinander. Sie lassen sich jedoch durch Korrektion mit den *Maximal*geschwindigkeiten gut einem gemeinsamen Kurvenzug angleichen, während sie bei einer Korrektion mit den *wahrscheinlichsten* Geschwindigkeiten noch weiter auseinanderrücken würden. Die erstgenannte Korrektion erfordert eine Verschiebung von Kurve 1 um 1,0 Volt nach rechts und von Kurve 2 um 0,2 Volt nach links. Dem kommt eine Verschiebung von Kurve 1 um 1,2 Volt nach rechts und eine Verschiebung der Voltskale um 0,2 Volt nach rechts gleich, so wie sie in unserem Meßbeispiel vorgenommen ist. Die Meßpunkte der Kurve 1 fallen dann auf die mit ▽ bezeichneten Stellen.

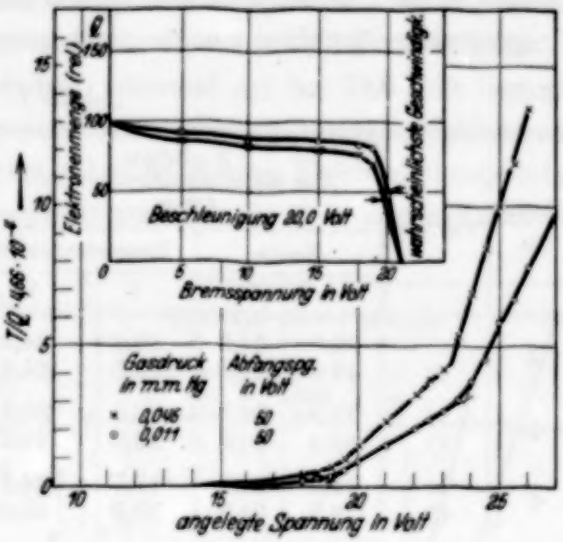


Fig. 5.
Variation des Gasdrucks.

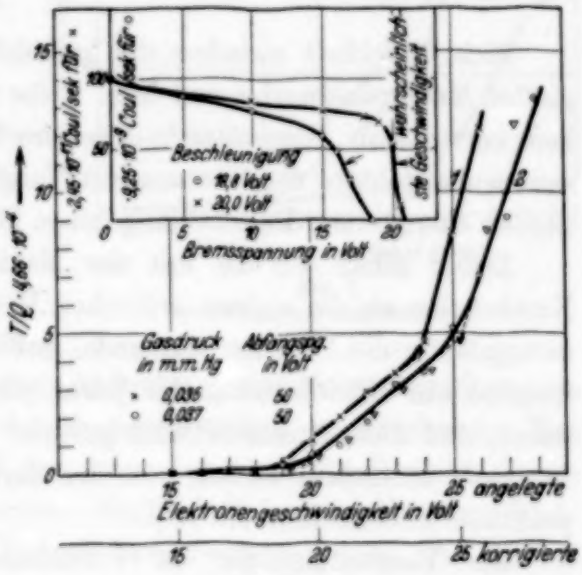


Fig. 6.
Variation der Strahlintensität.

Die Ergebnisse aller bisher betrachteten Messungen sind in der Tabelle 1 nochmals zusammengefaßt. Aus ihr ist zu erkennen, daß die Übereinstimmung der mit der *Maximalgeschwindigkeit* korrigierten *Knickpunkts*-

werte unter sich sehr gut ist. Weniger gut ist die Übereinstimmung der mit den *wahrscheinlichsten* Geschwindigkeiten korrigierten Knickpunktswerte. Ebenso ist die Übereinstimmung in den nach beiden Verfahren korrigierten *Tangentenschnittpunkten* eine weniger gute.

Tabelle 1.

Figur Nr.	Zeichen	Korrigiert mit Maximalgeschwindigkeit Volt				Korrigiert mit wahrscheinlichster Geschwindigkeit Volt			
		Knick		Tangentenschnitt		Knick		Tangentenschnitt	
		I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
4	○	19,3	24,3	19,7	24,7	18,1	23,1	18,5	23,5
	×	19,3	24,3	19,5	24,6	18,3	23,3	18,3	23,4
5	×	19,3	24,3	20,0	24,3	18,1	23,1	18,8	23,1
	○	19,3	24,3	20,0	24,8	18,3	23,3	19,0	23,8
6	×	19,5	24,5	19,7	24,9	18,7	23,7	18,9	24,1
	○	19,5	24,5	19,8	25,1	17,5	22,5	17,8	23,1

Unter der Knicklage verstehen wir den jeweiligen Beginn der veränderten Kurvenkrümmung. Die zugehörigen Tangentenschnittpunkte sind in den Figuren angedeutet.

Eine Gleichheit zwischen den mit der Maximalgeschwindigkeit korrigierten *Knickpunkt*werten und den mit der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit korrigierten *Tangentenschnittpunkten* besteht nicht. Ein solcher Zusammenhang hätte der Wertung der Tangentenschnittpunkte als kritische Stellen eine gewisse Berechtigung geben können.

Daher sehen wir die mit der Maximalgeschwindigkeit korrigierten Knickstellen als die wahren kritischen Daten des Heliums an. Dem liegt zwangsläufig die Annahme zugrunde, daß die kritischen Stellen ganz überwiegend auf Alleinwirkung der jeweiligen Maximalgeschwindigkeiten beruhen, und diese Annahme wird gestützt durch die Feststellung, daß die Lage der kritischen Stellen von der übrigen Geschwindigkeitsverteilung praktisch unbeeinflußt bleibt[1]).

Zur Beurteilung der im Vorstehenden nachgewiesenen kritischen Potentiale ist es erforderlich, noch näher dem etwaigen Einfluß der benutzten Auffängerelektrode für die Träger im Meßraum nachzugehen. Zu diesem Zweck sind außer den bisher beschriebenen entsprechende Messungen mit zwei weiteren Elektroden durchgeführt worden, von denen die eine (β) eine möglichst geringe, die andere (γ) eine erheblich vergrößerte Oberfläche besaß (vgl. Abschnitt 2).

[1]) Vgl. auch Fr. Horton u. D. Bailey, a. a. O.

In Fig. 7 finden sich zum Vergleich die unter ähnlichen Versuchsbedingungen mit den verschiedenen Elektroden erhaltenen bereits in korrigierten Werten angegebenen Trägerbildungskurven. Man erkennt, daß in allen drei Fällen der im vorstehenden bei 24,3 Volt festgestellte Knick unverändert wieder erscheint, während die bei 19,3 Volt liegende Knickstelle nur mit der α- und γ-Elektrode, nicht aber mit der β-Elektrode zu finden ist. Da sich die letztere den beiden anderen Elektroden gegenüber durch eine besonders kleine Oberfläche auszeichnet, so muß der Knick bei 19,3 Volt einer Oberflächenwirkung zugeschrieben werden. Als solche kommt nur lichtelektrische Wirkung des Lichtes angeregter Moleküle auf die Elektroden in Betracht. Mit dieser Deutung des ersten Knicks als Anregungsspannung des Heliums stimmen wir, von der Abweichung in der exakten Größe des Absolutwertes abgesehen, mit früheren Beobachtern überein.

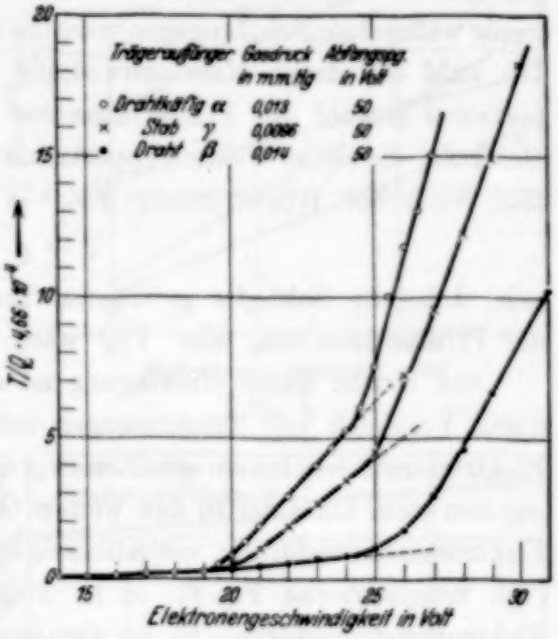


Fig. 7.
Variation der Meßelektrode.

Es ist jetzt noch auf den in allen Fällen nachweisbaren langsamen Anstieg der T/Q-Kurven von etwa 13 Volt an nach den bereits besprochenen Knickstellen hin einzugehen. Es lag zunächst nahe, in diesem Kurvenstück eine Andeutung von Mehrfachwirkung im Helium zu sehen, was sich aber nach dem Ergebnis entsprechender Versuchsvariation (vgl. Fig. 6 und den folgenden Abschnitt 5) nicht als zutreffend erwiesen hat. Eine andere Möglichkeit konnte die einer Elektronenwirkung auf begleitende Dämpfe bzw. Fremdgase sein. Ein Einfluß von Dämpfen durfte aber von vornherein durch die gewählte Versuchsanordnung (vgl. Abschn. 2) und die reichliche Anwendung von Kühlung durch flüssige Luft als ausgeschaltet betrachtet werden. Dagegen unterliegt es nach dem Ausfall entsprechender Beobachtungen keinem Zweifel, daß dieser Kurvenanstieg auf Trägerbildung im vorhandenen *Wasserstoff* zurückzuführen ist, für den schon Röser mit gleicher Versuchsmethode den Kurvenbeginn der Kurve bei 13,0 $\pm$ 0,2 Volt ermittelt hat. Das Nähere aus unseren Versuchen hierzu siehe Abschnitt 6.

Die Frage der Mehrfachwirkung. Unter Mehrfachwirkung verstehen wir einerseits die Wirkung mehrerer Elektronen auf ein Gasmolekül, andererseits die nebeneinander erfolgende Wirkung eines Elektrons und des durch Elektronen im Gas erregten Lichtes (lichtelektrische Wirkung) auf ein Gasmolekül. Das Wesentliche ist, daß die zur Trägerbildung notwendige Energie dem Molekül als Summe mehrerer kleinerer Energiebeträge mitgeteilt wird.

Die zuerst genannte Möglichkeit ist bei den von uns angewandten geringen Gasdrucken und schwachen Elektronenströmen von vornherein wenig wahrscheinlich, hingegen wäre die zweite Möglichkeit wahrscheinlicher. Die Zahl der durch Mehrfachwirkung gebildeten Träger wäre dann proportional sowohl der Primärintensität als auch der Zahl der angeregten Moleküle, die selbst wieder proportional ist der Primärintensität. Es würde also, wie schon Röser gezeigt hat,

$$T = \varrho \cdot Q^2$$

sein, d. h. die Zahl der gebildeten Träger wäre abhängig vom Quadrat der Primärintensität, oder T/Q wäre proportional der Primärintensität.

Auf Grund dieser Überlegung ist eine Prüfung auf Mehrfachwirkung durch Vergleich von Trägermengen möglich, die mit stark verschiedenen Elektronenstromstärken erhalten worden sind. Bei unseren Messungen ergaben sich, trotz der in den weiten Grenzen von etwa 1 : 1000 variierten Elektronenstromstärken, verhältnismäßig gut übereinstimmende T/Q-Werte (vgl. beispielsweise Fig. 6), d. h. T/Q zeigte sich unabhängig von der Elektronenstromstärke. Es ist daraus zu schließen, daß die bei 24,3 Volt festgelegte Knickstelle unzweifelhaft als die nicht etwa durch Mehrfachwirkung vorgetäuschte Trägerbildungsspannung des Heliums anzusehen ist und daß auch der anfängliche schwache Kurvenanstieg von etwa 13 Volt an ebensowenig als Folge von Mehrfachwirkung gelten kann.

Trägermessungen bei höheren Geschwindigkeiten. In Anlehnung an schon vorhandene Messungen[1]) haben auch wir untersucht, ob in unserem Apparat eine mehrfache Wirkung eines Elektrons trotz der im Meßkäfig erfolgenden Geschwindigkeitsverminderung erfolgt, wenn dessen Eintritts- und daher auch Auftreffgeschwindigkeit gleich ist der Summe aus mehreren kritischen Geschwindigkeiten. Eine vermehrte Trägerbildung könnte erfolgen, wenn die Elektronengeschwindigkeit 43,6 Volt betragen würde, das gleich ist der Summe aus der Anregungsspannung von 19,3 Volt und der Träger-

[1]) J. Franck u. Fr. Knipping, Fr. Horton u. A. C. Davies, beide a. a. O.

bildungsspannung von 24,3 Volt. Ein solches Elektron könnte zunächst ein Molekül zum Leuchten anregen und dann noch einen Träger erzeugen. Entsprechendes könnte für 48,6 Volt-Strahlen gelten, deren Voltgeschwindigkeit gleich ist der doppelten Trägerbildungsspannung, und schließlich für 68 Volt-Strahlen, deren Geschwindigkeit gleich ist der Summe aus der Anregungsspannung und der doppelten Trägerbildungsspannung.

Zwischen 30 bis 70 Volt deuten unsere Messungen, wie Fig. 8 zeigt, keinerlei solcher Knickstellen an, im Gegensatz zu den Angaben der bereits oben erwähnten Beobachter.

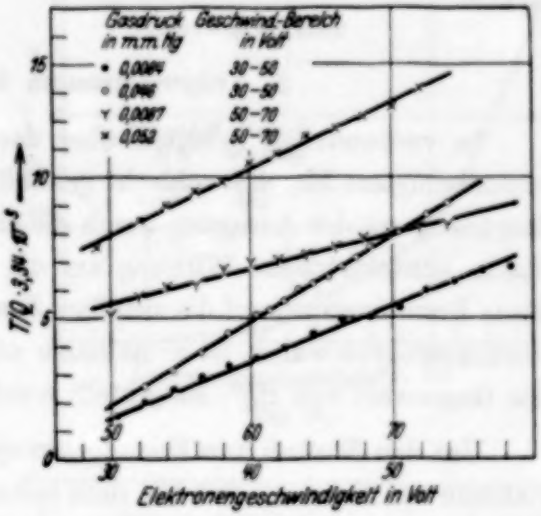


Fig. 8.

Die verhältnismäßig niederen Gasdrucke können das negative Ergebnis kaum erklären, da sie ja zur Anregung und Trägerbildung ausreichen.

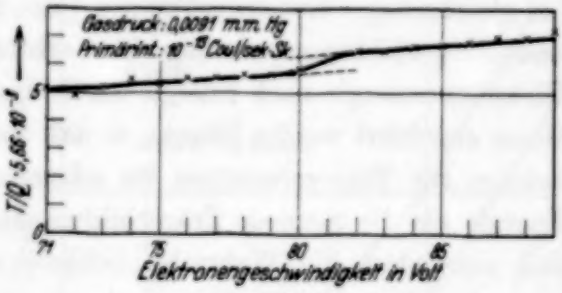


Fig. 9.

Dagegen wäre es möglich, daß bei unserer Anordnung die Wirkung der Elektronen infolge der Geschwindigkeitsbeeinflussung durch das Abfangefeld nur auf die Eintritts- und Auftreffstelle im Meßraum beschränkt ist und an letzterer sogar die Hauptwirkung erfolgt, so daß die Elektronen nach Abgabe des einen Energiebetrages keine nennenswerten Zusammenstöße im Gas mehr erleiden können.

Eine Elektronenwirkung auf schon vorhandene He-Träger, die ebenfalls in den betrachteten Geschwindigkeitsbereich fallen würde, ist in unserer Anordnung nicht möglich, da durch das Abfangefeld eine Anreicherung an He-Trägern im Meßraum verhindert wird.

Eine schwache Andeutung einer Knickstelle wird dagegen bei 79 Volt beobachtet (Fig. 9). Da unsere Messungen keine mehrfache Wirkung der Elektronen andeuten, kann diese nicht die Wiederholung eines niederen kritischen Potentials sein, vielmehr ist sie als weiteres kritisches Potential des He anzusehen. Da der Effekt mit dem lichtelektrisch unwirksamen

Drahtauffänger unter Verwendung geringer Drucke und schwacher, Mehrfachwirkung ausschließender Elektronenströme beobachtet wurde, kann er nur als eine weitere Trägerbildungsspannung des He für einfache Elektronenwirkung zur Abtrennung beider He-Elektronen gedeutet werden. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den Angaben auch anderer Beobachter.

5. Trägermessungen in Gasgemischen.

In vorhandenen Arbeiten über das He sind zum Teil Versuche mit verunreinigtem He, d. i. schlecht gekühltem He, angestellt worden, die teils Begünstigung der Anregung durch die Gegenwart der Verunreinigung, teils starke lichtelektrische Wirkung auf die Verunreinigung zeigten. Wieweit diese Erscheinungen auf die zufällige Zusammensetzung der Verunreinigung zurückzuführen waren, ist nicht näher untersucht, wenngleich in einem Fall die Gegenwart von Hg[1]) festgestellt wurde.

Um den Einfluß von Fremdgasen systematisch zu untersuchen, unternahmen wir Versuche mit He, dem bekannte Gase in willkürlichen Mengen zugesetzt waren. Unseren Messungen liegt die Überlegung zugrunde, daß bei gleichzeitiger Gegenwart zweier Gase mit verschieden hoher Anregungs- und Trägerbildungsspannung dem schwerer erregbaren Gase neben der Elektronenenergie noch Energie durch das Leuchten des leichter erregbaren Gases zugeführt werden könnte, so daß durch die Summierung der Energiebeträge zur Trägererzeugung im schwerer erregbaren Gase eine geringere Energie als die normale Trägerbildungsspannung ausreichen könnte, oder daß zumindest die Wahrscheinlichkeit zur Trägerbildung bei einer bestimmten Voltgeschwindigkeit durch die gleichzeitige Wirkung zweier Energien vergrößert würde, also (T/Q mit Fremdgas) > (T/Q ohne Fremdgas).

Als Zusatzgase wählten wir Ne und H_2, um auf diese Weise möglichst zu entscheiden, wieweit die ohnehin spurenweise Gegenwart dieser Gase in unserem Helium die Messungen hätte beeinflussen können (vgl. den Schluß von Abschnitt 4).

a) Beeinflußbarkeit der kritischen Potentiale des Heliums durch Fremdgaszusatz. Zu den hierhergehörenden Versuchen mit Ne-Zusätzen wurde der Apparat mit Drahtkäfigelektrode (α), zu denen mit H_2-Zusätzen der Apparat mit Drahtelektrode (β) verwandt.

---

[1]) Fr. Horton u. D. Bailey, 1920, a. a. O.

Die Ergebnisse sind in den Fig. 10 und 11 wiedergegeben. Die Abszissenwerte sind bereits korrigiert. Sie zeigen keine Verschiebung der Knicke weder bei Ne-Zusatz noch bei H_2-Zusatz. Während jedoch durch zunehmenden H_2-Zusatz die T/Q stark wachsen infolge der starken Trägerbildung in H_2, bleiben die T/Q bei verschiedenem Ne-Gehalt für gleichen Gesamtdruck ungeändert. Daraus ist zu schließen, daß in dem betrachteten Voltbereich die Trägerbildungswahrscheinlichkeit für He und Ne gleichen Wert besitzt, während sie für H_2 wesentlich größer ist als für He.

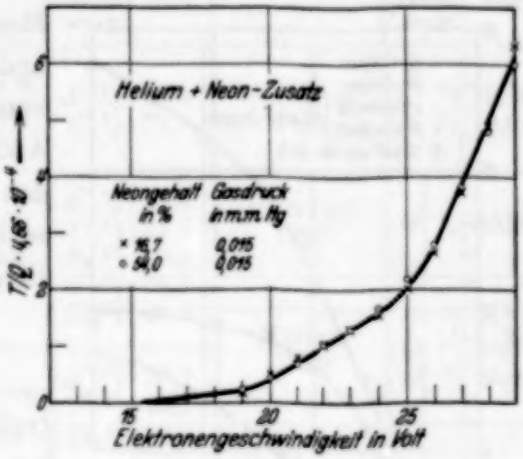


Fig. 10.

Bemerkenswert ist, daß mit steigendem H_2-Gehalt des He der anfängliche Kurvenanstieg, den wir bereits dem Wasserstoff zugeschrieben haben (Abschnitt 4), in wachsendem Maße hervortritt, und daß auch der erste Wasserstoffknick bei etwa 16 Volt sich deutlich bemerkbar macht, während der He-Knick bei 24,3 Volt immer flacher wird.

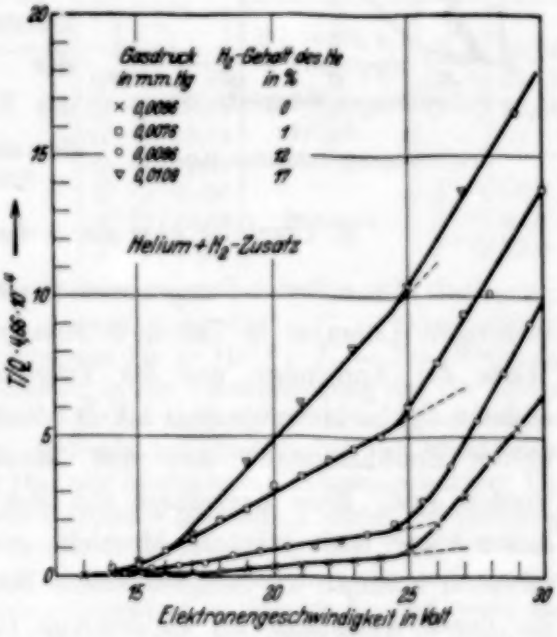


Fig. 11.

Unsere Versuche deuten also keine Beeinflussung der kritischen Potentiale des He durch Ne- und H_2-Zusätze an.

Da die großen zugesetzten Mengen einflußlos blieben, so können naturgemäß auch die im Versuchsgas enthaltenen Spuren dieser Gase keinen Einfluß haben, so daß eine Fälschung der Messungen von dieser Seite nicht in Betracht kommt.

b) Beeinflußbarkeit der Trägerbildungswahrscheinlichkeit im Helium durch Fremdgaszusatz. Versuche hierzu wurden mit Helium von ver-

schiedenem H_2-Gehalt unternommen mit dem Apparat mit Drahtelektrode (β).

Die Durchführung der Versuche geschah in der Weise, daß zunächst eine Messung in reinem He vom Drucke p_1 ausgeführt wurde, dann eine Messung in reinem H_2 vom Drucke p_2 und schließlich eine solche in $(He + H_2)$ vom Drucke $(p_1 + p_2)$, wobei der He-Anteil den Druck p_1 und der H_2-Anteil den Druck p_2 hatte. Derartige Versuche ergaben für den untersuchten Bereich, daß

$$\left(\frac{T}{Q}\right)_{He} + \left(\frac{T}{Q}\right)_{H_2} = \left(\frac{T}{Q}\right)_{He + H_2}$$

(vgl. Fig. 12). Es findet demnach bei unseren Beobachtungen nur eine Summierung der Trägermengen der Einzelgase statt ohne Beeinflussung der Trägerbildungswahrscheinlichkeit der Einzelgase durch die Gegenwart des anderen.

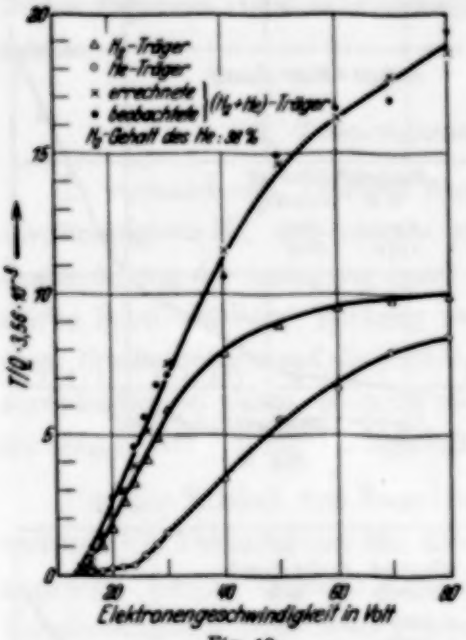


Fig. 12.
Trägerbildungswahrscheinlichkeit.

6. *Überblick über die vorhandene Kenntnis.*

Nach diesen Feststellungen seien unsere neuen Ergebnisse mit denen der bisherigen Literatur in Tabelle 2 zusammengestellt. Sie zeigt, daß die Werte der Anregungs- und der Trägerbildungsspannung von fast allen anderen Beobachtern um über 1 Volt höher liegen als die unserigen, obwohl unsere Beobachtungen mit den *Maximal*geschwindigkeiten korrigiert worden sind. Eine Korrektion mit den *wahrscheinlichsten* Geschwindigkeiten hätte noch stärkere Abweichungen ergeben. Den unserigen am nächsten kommen die entsprechenden Beobachtungen von Glockler und die durch Anlehnung an andersartige Bestimmungen korrigierten Daten von Franck.

Für die Beurteilung dieser Abweichungen muß die Tatsache maßgebend sein, daß in der gegenwärtigen Untersuchung eine erste direkte methodische Verfolgung aller für die Meßergebnisse in Betracht kommenden Einzelvorgänge vorliegt, daß alle zusammengehörigen Faktoren gleichzeitig und unter den gleichen Versuchsbedingungen erfaßt und die Art der Festlegung der kritischen Stellen ins einzelne geprüft worden sind, so daß wir

glauben, unseren Ergebnissen eine erhöhte Sicherheit zuschreiben zu müssen.

Tabelle 2. Kritische Potentiale des Heliums.

	Bezeichnung	Volt		Bezeichnung	Volt		Bezeichnung	Volt
Franck u. Knipping 1919	A' [1])	20,5	Horton u. Davies 1919	A' [1])	20,4	Glockler 1929	G [3])	19,89
	T'' [2])	25,4		T' [2])	25,7		A' [2])	19,91
	A'' [1])	41,0						
	T''' [2])	79,5	Horton u. Davies 1921	A' [1])	20,4	Dymond 1927	G [4])	20,58
Franck u. Knipping 1920	U [1])	20,45		A' [1])	21,2			
	A' [1])	21,25		T_v [2])	20,4	Millen 1930	G [4])	21,12
	A' [1])	21,9		T'' [2])	25,2		G [4])	22,97
	A' [1])	23,6		T_m [2])	20,4		G [4])	23,62
	T'' [2])	25,3	Compton 1920	A' [1])	20,2	Atta 1931	G [4])	21,13
Franck korrigiert 1922	U	19,75		T'' [2])	25,5			
	A'	20,55		T_m [2])	20,2	Roberts u. Whidding-ton 1931	G [4])	21,24
	A'	21,2	Horton u. Bailey 1920	T'' [2])	25		G [4])	23,19
	A'	22,9		T_v [2])	21		G [4])	23,84
	T'	24,6	Glockler 1926	G [3])	19,87	Plümer	A' [1])	19,3
Horton u. Davies 1920	A' [1])	20,4		G [3])	20,62		T'' [2])	24,3
	T'' [2])	25,6		G [3])	39,62		T''' [2])	79,0
	A_1' [1])	40,6		G [3])	40,47			
	A'' [1])	40,8		G [3])	40,96			
	$A'+T''$ [1])	46,0		A' [1])	19,83			
	T_1' [2])	55,0		A' [1])	20,57			
	A''' [1])	61,2						
	T''' [2])	80,0						

A' = einfache Anregung eines Elektrons; A'' = zweimalige Anregung; A''' = dreimalige Anregung. A_1' = Anregung von He^+. T' = Trägerbildung von He zu He^+; T'' = Trägerbildung von He zu He^{++}; T_1' = Trägerbildung von He^+ zu He^{++}. T_v = Trägerbildung in der Verunreinigung des He infolge lichtelektrischen Effekts durch das Licht des angeregten He. T_m = Trägerbildung durch Mehrfachwirkung. G = Geschwindigkeitsverlust von Elektronen. U = Umwandlungsspannung des He; nur beobachtbar in verunreinigtem He.

Die Bestimmung der kritischen Potentiale geschah: 1. durch Beobachtung eines lichtelektrischen Effektes; 2. durch Beobachtung des Trägerstromes; 3. durch Beobachtung des Absinkens eines Elektronenstromes, der nach Durchlaufen eines Gasraumes ein schwaches Gegenfeld zu überwinden hat, wenn die Elektronengeschwindigkeit gleich ist einem kritischen Potential; 4. durch Bestimmung des Geschwindigkeitsverlustes von Elektronen bekannter Anfangsgeschwindigkeit beim Durchlaufen eines Gasraumes.

Besonders soll noch bemerkt werden, daß die Untersuchungen, die eine direkte Elektronengeschwindigkeitsbeobachtung in irgend einer Weise enthalten, durchweg den Mangel aufweisen, daß bei diesen Beobachtungen die Trägermeßelektrode als Elektronenauffänger diente, wenngleich diese

bei Trägermessungen von Elektronen überhaupt nicht getroffen wird. Daher müssen vorhandene Kontaktpotentialdifferenzen zwischen dieser und den von Elektronen getroffenen Elektroden unbedingt zu falschen Geschwindigkeitsfestlegungen führen.

Es ist weiter zu beachten, daß die Mehrzahl der bisherigen Untersuchungen über das He mit so starken Elektronenströmen ohne jegliche Verwendung von Blenden durchgeführt worden ist, daß nur sehr wenig einheitliche Elektronengeschwindigkeiten vorhanden gewesen sind.

Ein weiterer Mangel ist die Beobachtung der Trägerwerte allein. Wenngleich eine Konstanz der Elektronenströme angestrebt wird, so ist doch deren Veränderlichkeit insbesondere mit beginnender Trägerbildung bekannt, zumal diese Erscheinung sogar die Unterlage zu manchen Bestimmungsmethoden von Trägerbildungsspannungen bildet.

Besonders auffällig und nicht ohne weiteres verständlich ist es, daß das unter 4. genannte Bestimmungsverfahren besonders hohe Werte für das erste kritische Potential des Heliums liefert.

Zusammenfassung.

Es wird die Trägerbildungsspannung des Heliums ohne Rücksicht auf vorhandene Theorien, dafür aber mit voller und eingehender Berücksichtigung aller bekannten Fehlerquellen und bei ausgiebiger Variation der Versuchsbedingungen untersucht.

Die verwandte Meßanordnung gestattet die gleichzeitige Mengenmessung der Träger (T) und der sie erzeugenden Elektronen (Q), woraus sich für jede ebenfalls unter gleichen Versuchsbedingungen bestimmte Elektronengeschwindigkeit das für die Beantwortung der vorliegenden Fragestellungen maßgebende Verhältnis T/Q eindeutig ergibt.

Die Fragen nach dem Einfluß der Feldverhältnisse, des Gasdruckes und der Elektronenintensität im Meßraum, begleitender Fremdgase und sonstiger vorhandener Störungseffekte, wie die lichtelektrische Wirkung auf die Elektroden, werden eingehend verfolgt (vgl. Abschnitt 4).

Die Trägerbildung in Mischgasen bekannter Zusammensetzung — He, Ne, H_2 — wird in besonderen Versuchen hinsichtlich der Trägerausbeute und der Lage der kritischen Stellen untersucht (Abschnitt 5).

Besonderer Wert wird schließlich auf die Entscheidung der wichtigen Frage gelegt, welche speziellen Stellen der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen und der T/Q-Kurven als maßgebende Bestimmungsstücke für die kritischen Potentiale anzusehen sind (Abschnitt 4).

Auf Grund dieser Untersuchung wird für He eine *Lichterregung* bei 19,3 ± 0,2 Volt festgestellt; als *Trägerbildungsspannungen* finden sich 24,3 ± 0,2 Volt und 79,0 ± 0,5 Volt.

Eine Zusammenstellung aller neueren, bisher uns bekannt gewordenen Angaben über das Helium findet sich in Tabelle 2.

Die vorliegende Untersuchung ist auf Anregung und unter Leitung von Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. P. Lenard und Herrn Prof. Dr. A. Becker ausgeführt worden.

Meinen hochverehrten Lehrern möchte ich auch an dieser Stelle für die Förderung, die ich durch sie erfahren habe, meinen aufrichtigen Dank sagen.

Über den langwelligen Teil des sichtbaren Spektrums des Nachthimmellichtes[1]).

Von **L. A. Sommer** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1932.)

**Mit einem äußerst lichtstarken Spektrographen wird an geeignetem Beobachtungsort der langwellige Teil des sichtbaren Spektrums des sehr schwachen Nachthimmelleuchtens beobachtet und gemessen. Er besteht aus Linien und Banden, die den Spektren von O, O_2 und H_2O zugeordnet werden. — Die Linien des O I-Spektrums entsprechen Übergängen zwischen den tiefliegenden metastabilen Termen $2\,p^3P_{210}$, $2\,p^1D_2$, $2\,p^1S_0$. — Die Banden des O_2-Spektrums werden als Quadrupolstrahlung zwischen den tiefliegenden metastabilen Elektronentermen $^3\Sigma_g^-$, $^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$ des Spektrums in analoger Weise gedeutet wie die Quadrupolstrahlung zwischen den tiefliegenden, metastabilen Termen ^3P, ^1D, ^1S des Spektrums von O I und dem speziellen Übergang $^3\Sigma_g^- - {}^1\Sigma_g^+$ zugeordnet. Für diese Klassifizierung sprechen folgende Tatsachen: erstens, die Übereinstimmung der Wellenlängenstruktur zwischen den hier beobachteten Banden in Emission und den atmosphärischen Sauerstoffbanden in Absorption; zweitens, die sehr niedrigen Absorptionskoeffizienten der atmosphärischen Sauerstoffbanden (O_2) und der Quadrupolstrahlung von O I, drittens, die Schwierigkeit der Anregung dieser Strahlungen von O_2 und O I in Emission, viertens, die niedrigen Anregungsspannungen: für $^1S_0$ von O I 4,17 Volt, für $^1\Sigma_g^+$ von O_2 1,62 Volt. — Die H_2O-Banden werden als Rotationsschwingungsbanden des Moleküls gedeutet. Die maximale Anregung der beobachteten Banden benötigt die Bande bei λ 5890 mit nur 2,09 Volt. — Die beobachteten Banden werden interpretiert als Strahlungsprodukte, die mit dem nächtlichen Ozonzerfall in der oberen Atmosphäre vergesellschaftet sind. Daraus ergibt sich als untere Grenze der atmosphärischen Höhenlage, in der sich das Nachthimmelleuchten abspielt, 50 km. — Der Vergleich der Wellenlängenmessungen mit den Messungen des langwelligen Teiles des Nordlichtspektrums ergibt wesentliche Übereinstimmung der Wellenlängenstruktur, aber anscheinend stark abweichende Intensitäten. *Die Deutung des langwelligen Nachthimmellichtspektrums schließt somit die Analyse des entsprechenden Nordlichtspektrums ein.*

I. Experimenteller Teil. II. Deutung des Spektrums. 1. Die Quadrupollinien des O I-Spektrums; 2. Die terrestrischen Linien im Fraunhoferschen Spektrum; 3. Die atmosphärischen Sauerstoffbanden; 4. Die atmosphärischen Wasserdampfbanden; 5. Ursprung des Nachthimmellichtes; 6. Nachthimmellicht und Nordlicht; 7. Vorhersage weiterer Banden. Vegards rote Nordlichtlinien λ 7883 und λ 8095.**

In einer Zuschrift[2]) wurde über ein Resultat der Beobachtung des langwelligen Teiles des Spektrums des Nachthimmellichtes berichtet und Folgerungen daraus gezogen. In dieser Arbeit sollen die Versuche beschrieben und das Gesamtergebnis dargestellt werden.

---

[1]) Vorgetragen in der Sitzung der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 27. Mai 1932.

[2]) L. A. Sommer, Die Naturwissensch. **18**, 752, 1930.

Die Untersuchung des Spektrums des Nachthimmelleuchtens wurde von Sommer 1928 bis Ende des Jahres 1929 in Göttingen, Flagstaff (Arizona, U. S. A.) und Pasadena (California, U. S. A.) ausgeführt. In Göttingen wurde vornehmlich der Spektralbereich von λ 5577 nach kürzeren Wellen beobachtet[1]), auf der Lowell-Sternwarte in Flagstaff und besonders auf der Mount-Wilson-Sternwarte in Pasadena wurde der Bereich von λ 5577 nach längeren Wellen untersucht. In diesem Gebiet konnte man rote Sauerstoffstrahlung und vielleicht auch die erste positive Stickstoffgruppe erwarten. Die ungefähre Lage der roten (und ultravioletten) Sauerstofflinien ließ sich aus den Spektren der Sauerstoffionen extrapolieren[2]). Ermutigend war ferner, daß Lord Rayleigh durch Filterexperimente der Nachthimmelstrahlung auch eine rote Farbkomponente festgestellt hat[3]).

Als Beobachtungsorte für den langwelligen Teil des Spektrums wählte ich nach Vorversuchen in Göttingen die beiden westamerikanischen Sternwarten, weil nach Versuchen von Lord Rayleigh die Intensität der Nachthimmelstrahlung in Richtung nach niederen geographischen Breiten zunimmt, ferner weil dort erfahrungsgemäß die atmosphärischen Bedingungen der Beobachtung besonders günstig sind, und endlich, weil auf diesen Observatorien für ähnliche Zwecke gebaute äußerst lichtstarke Spektrographen im Gebrauch sind.

Anfang August 1929 begann ich die Arbeit auf der Lowell-Sternwarte. Dr. Slipher hatte bereits Beobachtungsmaterial über das Nordlicht und das Nachthimmellicht gesammelt, über das er einige Monate vorher auf einem Astronomenkongreß in Arizona berichtet hatte, und lud mich ein, es zu deuten[4]). Da der lichtstarke Spektrograph seinerzeit zur Durchführung eigener Beobachtungen nicht verfügbar war, reiste ich im August 1929 weiter zur Mount-Wilson-Sternwarte nach Pasadena.

Eigene Beobachtungen.

Dort wurden mir in großzügiger Weise experimentelle Mittel zur Durchführung eigener Untersuchungen über das Leuchten des Nachthimmels zur Verfügung gestellt. Außerdem konnte ich dank freundlichen Entgegenkommens die Erfahrungen verwerten, die Dr. Babcock früher bei der Aufnahme der grünen Nachthimmelstrahlung (λ 5577) gemacht hatte. Während Babcock[5]) zur genauen Wellenlängenbestimmung die Kombi-

[1]) L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **57**, 582, 1929.
[2]) L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **51**, 451, 1928; **57**, 582, 1929.
[3]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 11, 1928.
[4]) V. M. Slipher u. L. A. Sommer, Die Naturwissensch. **41**, 802, 1929.
[5]) H. D. Babcock, Astrophys. Journ. **57**, 209, 1923.

nation Interferometer und Kamera benutzte, wählte ich, da es mir zunächst auf eine gröbere Wellenlängenmessung möglichst aller Linien ankam, die früher beschriebene Versuchsanordnung[1]), d. h. Prisma und Spaltrohr statt des Interferometers. Der Spektrograph wurde gewöhnlich in Verbindung mit dem 100 inch-Reflektor des Observatoriums zur Aufnahme von Sternnebelspektren verwendet und ist mehrfach beschrieben worden[2]). Ich arbeitete mit der 3 inch-Kamera, da die 1,3 inch-Kamera mit dem Raytonobjektiv noch im Bau war. Aus Gründen der Lichtstärke benutzte ich *ein* Prisma statt der vorgesehenen zwei. Auf der Platte hat das sichtbare Spektrum eine Ausdehnung von nur 6 mm, bei einer Länge der Linien von 2 mm. Der Reduktionsfaktor vom Spalt zum Spaltbild auf der Platte beträgt etwa acht. Der Spalt wurde so weit geöffnet, d. h. mehrere zehntel Millimeter, daß Neonlinien auf der Platte noch gut definiert waren. Das Plattenformat war 50×38 mm^2.

Damit die Schärfe der Linien durch die für ein einwandfreies Arbeiten des Apparates beträchtlichen Schwankungen der Außentemperatur zwischen 10 bis 20° C nicht verlorenging, wurde der Spektrograph in der Werkstatt der Sternwarte in einen großen Holzkasten eingebaut und vollständig in Wolle gebettet. Dadurch wurde die Temperaturschwankung im Kasten während der Aufnahme auf etwa 0,1° C beschränkt. Der Kasten hatte zwei verschließbare Öffnungen, die eine zum Eintritt des Lichtes und zur Justierung des Spaltrohres, die andere zur Justierung der Kamera und zur Bedienung der Kassette. Mit Hilfe der Alarmvorrichtung einer Weckuhr, deren Aufziehschlüssel durch eine Kordel mit dem Spaltverschluß der Apparatur verbunden war, konnte die Belichtung der Platte im gewünschten Zeitpunkt selbsttätig unterbrochen werden. Die Apparatur wurde im Mount-Wilson-Laboratorium in Pasadena mit panchromatischen Platten photographisch justiert und auf den Mount Wilson geschafft.

Dem Vorgang Babcocks entsprechend wählte ich als Aufstellungsort der Apparatur auf dem Berge den Parterrevorraum der großen Kuppel, in der sich der 100 inch-Reflektor befindet. Der Apparat wurde vor einem der Nordfenster des Raumes montiert und der nördliche Nachthimmel beobachtet. In dieser Richtung war man unabhängig vom gestreuten künstlichen Licht aus dem Tale. Durch Schrägstellung des Spektrographen wurde Nachthimmellicht aus 10 bis 60° Erhöhung über dem Horizont untersucht.

---

[1]) L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **57**, 582, 1929.

[2]) Z. B. M. L. Humason, Contrib. Mount Wilson Obs. Nr. 400, 1930; Nr. 421, 1931.

Obwohl die Beobachtungsbedingungen während der Neumond- und Viertelstellungen des Mondes in den Monaten September und Oktober 1929 gleich günstig erschienen, zeigte sich eine beträchtliche Variation der Gesamtintensität des Nachthimmellichtes um schätzungsweise den doppelten bis dreifachen Betrag. Auch schien die Intensität der grünen Strahlung gegenüber der roten bei Beobachtung in größerer Erhöhung über dem Horizont abzunehmen. Zur Aufnahme des langwelligen Teiles des Spektrums wurden Eastman panchromatische Platten verwendet. Die Expositionszeiten schwankten zwischen 1 bis 2 Nächten. Die Belichtung begann, wenn die Sonne mindestens 15° unter dem Horizont war, und wurde in der Frühe entsprechend unterbrochen. So kamen Expositionszeiten von 6 bis 7 Stunden pro Nacht heraus. Die Platten wurden im Anschluß an die Belichtung mit (bekanntlich hart arbeitender) Metol-Hydrochinonlösung 1 : 5 entwickelt.

Von den im September und Oktober 1929 erhaltenen Aufnahmen war eine Reihe nicht verwertbar, weil sich gestreutes Mondlicht der schwachen Erscheinung des Nachthimmelleuchtens überlagert hatte. Auf diesen Platten war nur das bekannte bei der geringen Dispersion bis auf die angedeuteten H- und K-Linien kontinuierlich erscheinende Spektrum sichtbar. Ende September 1929 während Neumond wurden zwei brauchbare Aufnahmen erhalten, die eine (Aufnahme 1) bzw. zwei Nächte (Aufnahme 2) belichtet wurden. Zur Wellenlängenbestimmung benutzte ich die Hartmannsche Formel

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{c_0}{n_0 - n} \tag{1}$$

mit den mit den Neonnormalen $\lambda_1 = 5326$, $\lambda_2 = 5764$ und $\lambda_3 = 6929$ Å berechneten Apparatkonstanten

$$n_0 = 4{,}031,$$
$$\lambda_0 = 2183,$$
$$c_0 = 12670,$$

die nach folgenden Formeln berechnet wurden:

$$n_0 = \frac{\lambda_3 - \lambda_2}{\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{n_2} - \frac{\lambda_1 - \lambda_3}{n_3}}$$

$$\lambda_0 = \frac{n_0}{n_2}(\lambda_1 - \lambda_2) + \lambda_2,$$

$$c_0 = (\lambda_1 - \lambda_0)\, n_0,$$

wobei n_1 für λ_1 vereinfachungshalber gleich Null gesetzt wurde.

Wegen der geringen Ausdehnung des Spektrums in Länge und Breite schien es nicht ratsam, zur Wellenlängenbestimmung ein Vergleichsspektrum,

welches einen Teil des Nachthimmellichtspektrums verdeckt haben würde, mit auf die Platte aufzunehmen. Deshalb wurde zur Vermessung der Linien folgendermaßen verfahren: Mit Hilfe von Neonaufnahmen wurde die Dispersionskurve des Spektrographen bestimmt, wobei $\lambda_1 = 5326$ mit dem Nullpunkt der Millimeterablesung des Komparators koinzidierte, also $n = 0$. Nun wurde aus der Dispersionskurve das n für λ 5577 zu 0,298 mm errechnet. Darauf wurde die Nachthimmellichtaufnahme derart auf den Komparatortisch aufgelegt, daß λ 5577 und 0,298 der Skale koinzidierten, und die übrigen Linien vermessen. Der Faden im Meßmikroskop wurde stets auf das Maximum der Schwärzung eingestellt und Mittelwerte aus den Ablesungen verschiedener Messungen gebildet. Diese Mittelwerte sind die n-Werte in der ersten Spalte der Tabellen 1 und 2. Aus diesen n-Werten wurden nach (1) die Wellenlängen λ in den Spalten 2 berechnet. Darauf wurde die Platte auf dem Meßtisch um 180° gedreht und das gleiche Meßverfahren wiederholt. Die n-Werte sind in den Spalten 3 enthalten und daraus die λ ein zweites Mal in den Spalten 4 berechnet. Bei scharfen Linien kann man bei der verwendeten Dispersion von etwa 1000 Å/mm im Rot die Wellenlängen bis auf 1 Å genau bestimmen, da sich die Einstellgenauigkeit innerhalb $^1/_{1000}$ mm reproduzieren läßt. Je nach der Güte der Definition der „Linien" auf der Platte, die im Wesen der Strahlung und in der mehr oder weniger starken Wirksamkeit des Plattenkorns bei den verschiedenen intensiven Linien begründet war (bei der Drehung der Platte auf dem Komparator um 180° war das Fadenkreuz des Meßmikroskops bei der zweiten λ-Bestimmung natürlich auf eine andere Stelle der Linie eingestellt), weichen jedoch die Resultate der ersten und zweiten Wellenlängenbestimmung (vgl. z. B. Tabelle 2) mehr oder weniger voneinander ab. Die statistisch genauesten Wellenlängenwerte unter Zugrundelegung der zweimaligen mit gleichem Genauigkeitsgewicht behafteten λ-Bestimmung auf jeder Platte wird man erhalten, wenn man zwischen den beiden Wellenlängenwerten linear interpoliert und diesen Mittelwert der Wellenlänge zuordnet. Einen Anhaltspunkt für die Meßgenauigkeit für jede einzelne Linie, die je nach ihrem Charakter (Aussehen und Intensität) verschieden ist, dürfte sich ergeben, wenn man (z. B. in Tabelle 2) prüft, um welchen Betrag die auf dem Meßtisch bestimmten Wellenlängen jeder einzelnen Linie um diesen Mittelwert schwanken. — Hinter den Wellenlängen in den Tabellen 1 und 2 sind die Intensitäten durch eingeklammerte Zahlen angegeben. Die Intensitätsschätzungen wurden in der Weise vorgenommen, daß der intensivsten Linie λ 5577 der Aufnahme 2 willkürlich die Zahl 10 zugeordnet wurde und geringere Intensitäten durch kleinere Zahlen innerhalb der

Tabelle 1. Aufnahme 1.
Langwelliger Teil des sichtbaren Spektrums des Nachthimmelleuchtens.

n	λ	n	λ	Chemischer Träger	Deutung
0,298	5577 (6)	0,298	5577 (6)	O	$2p\,^1D_2 - 2p\,^1S_0$
0,612	5889 (4)	0,609	5885 (4)	H_2O	5ν
0,954	6300 (4)	0,956	6302 (3)	O; O_2; H_2O	$2p\,^3P_2 - 2p\,^1D_2$; $^3\Sigma_g^- - {}^1\Sigma_g^+$, $v''=0$, $v'=2$; $3\nu_1+\nu_2+\delta$
1,117	6531 (2)	1,112	6524 (2)	H_2O	$4\nu_1+\delta$
1,32	6857 (2)	1,33	6874 (2)	O_2	$^3\Sigma_g^- - {}^1\Sigma_g^+$, $v''=0$, $v'=1$

Tabelle 2. Aufnahme 2.
Langwelliger Teil des sichtbaren Spektrums des Nachthimmelleuchtens.

n	λ	n	λ	Chemischer Träger	Deutung
− 0,078	5266 (1)	− 0,082	5264 (1)		
− 0,018	5312 (1)	− 0,013	5316 (1)		
0,038	5356 (1)	0,047	5363 (2)	O_2	$^3\Sigma_g^- - {}^1\Sigma_g^+$, $v''=0$, $v'=4$
0,148	5446 (2)	0,154	5451 (2)		
0,188	5480 (2)	0,180	5473 (1)		
0,224	5511 (1)	0,218	5506 (1)		
0,256	5539 (1)	—	—		
0,298	**5577 (10)**	0,298	**5577 (10)**	O	$2p\,^1D_2 - 2p\,^1S_0$
0,355	5620 (1)	—	—		
0,415	5687 (1)	0,405	5677 (2)		
0,444	5715 (3)	0,447	5718 (2)		
0,509	5780 (1)	0,500	5771 (2)		
0,545	5818 (1)	0,541	5813 (1)	O_2	$^3\Sigma_g^- - {}^1\Sigma_g^+$, $v''=0$, $v'=3$
0,582	5857 (1)	—	—		
0,610	**5887 (9)**	0,614	**5891 (8)**	H_2O	5ν
0,651	5931 (1)	0,659	5940 (2)		
0,708	5996 (3)	0,702	5987 (2)		
0,788	6090 (1)	—	—		
0,813	6120 (1)	0,805	6110 (2)		
0,884	6209 (3)	0,880	6204 (1)		
0,903	6233 (3)	0,896	6224 (2)		
0,951	**6296 (7)**	0,954	**6300 (6)**	O; O_2; H_2O	$2p\,^3P_2 - 2p\,^1D_2$; $^3\Sigma_g^- - {}^1\Sigma_g^+$ $v''=0$, $v'=2$; $3\nu_1+\nu_2+\delta$
0,998	6361 (2)	1,001	6365(1)	O	$2p\,^3P_1 - 2p\,^1D_2$
1,033	6409 (1)	1,041	6421(2)		
1,039	6418 (1)	—	—		
1,064	6454 (1)	1,082	6479 (4)		
1,102	6508 (2)	—	—		
1,116	**6580 (7)**	1,113	**6526 (6)**	H_2O	$4\nu_1+\delta$
1,152	6583 (2)	1,150	6581 (4)		
1,209	6673 (1)	1,197	6654 (1)		
—	—	1,239	6721 (1)		
1,258	6752 (1)	1,269	6770 (1)		
1,324	**6863 (6)**	1,320	**6857 (5)**	O_2	$^3\Sigma_g^- - {}^1\Sigma_g^+$, $v''=0$, $v'=1$
1,366	6937 (1)	1,369	6942 (2)	H_2O	$3\nu_1+\nu_2$
1,545	7290 (1)	1,540	7270 (1)	H_2O	$4\nu_1$

Skale 10—1 gekennzeichnet wurden. Bei diesen Angaben handelt es sich um visuelle Schätzung ohne Berücksichtigung der Plattenempfindlichkeit. Ein Maß für ihre Reproduzierbarkeit geben die unabhängig voneinander geschätzten Intensitäten (bei Drehung der Platte um 180°) in Spalten 2 und 4 der Tabellen 1 und 2. Kaum sichtbarer Schwärzung im Spektrogramm wurde die Intensität 1 zugeordnet. Deshalb ist es möglich, daß Schwärzungen dieser Intensität teilweise keine reellen Linien entsprechen. Diese fraglichen Linien sind trotzdem in der Tabelle 2 mitgeführt, weil es einfacher ist, die Wellenlängen fortzulassen, falls sich ihre Irrealität herausstellen sollte, als sie erneut zu beobachten. Dagegen ist im Falle erneuter Beobachtung ihre Realität sichergestellt.

Zur Deutung des Spektrums.

1. Die Quadrupollinien des O I-*Spektrums.* Zunächst sei bemerkt, daß die Plattenempfindlichkeit von etwa 7000 Å nach längeren Wellen stärker abnimmt, daher ist zu erwarten, daß sich das Spektrum nach Ultrarot fortsetzt. Zur Deutung des Spektrums muß man das Augenmerk zunächst auf die intensiven Linien richten (vgl. Tabelle 2). λ 5577 ist die bekannte grüne Nachthimmellinie, die mit der grünen Nordlichtlinie identisch ist, dem O I-Spektrum angehört und als Übergang $2\,p^1S_0 - 2\,p^1D_2$ gedeutet worden ist[1]). λ 6300 und λ 6363 (Mittelwert) werden gedeutet als weitere Übergänge zwischen den tiefliegenden metastabilen Termen des O I-Spektrums[2]), nämlich

$$\lambda\,6300 = 2\,p^3P_2 - 2\,p^1D_2 \quad \text{und} \quad \lambda\,6363 = 2\,p^3P_1 - 2\,p^1D_2.$$

Sie sind von Frerichs berechnet[3]) und von Paschen auf Hopfields Sauerstoffaufnahmen im Laboratorium gefunden worden[4]). Nach Überlegungen von Bowen[5]) sollten die roten Linien (λ 6300, λ 6363), falls sie am Nachthimmel auftreten, gegenüber der grünen Linie (λ 5577) nur in geringer Intensität zu erwarten sein. Tatsächlich ist aber λ 6300 gegenüber λ 5577 verhältnismäßig stark (vgl. Tabelle 2). Deshalb darf man vermuten, daß die Intensität von λ 6300 nicht allein von dem Übergang $2\,p^3P_2 - 2\,p^1D_2$ des O I-Spektrums herrührt. Da jedoch $\lambda\,6363 = 2\,p^3P_1 - 2\,p^1D_2$ mit geringer Intensität auftritt, ist zu erwarten, daß ein Teil der Intensität von λ 6300 dem Übergang $2\,p^3P_2 - 2\,p^1D_2$ zugeordnet werden muß.

---

[1]) L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **51**, 451, 1928.
[2]) L. A. Sommer, Die Naturwissensch. **18**, 752, 1930.
[3]) R. Frerichs, Phys. Rev. **36**, 398, 1930.
[4]) F. Paschen, Die Naturwissensch. **18**, 752, 1930; ZS. f. Phys. **65**, 1, 1930.
[5]) J. S. Bowen, Phys. Rev. **36**, 600, 1930; Astrophys. Journ. **67**, 1, 1928.

2. Die tellurischen Linien im Fraunhoferschen Spektrum. Für die weitere Diskussion kommen also zunächst die stärkeren Linien λ 5890 (9), λ 6300 (7), λ 6528 (7) und λ 6860 (6) in Frage. Zur Klassifizierung der Linien liegt es nahe, statt des Emissionsspektrums der Atmosphäre zunächst ihr bekanntes Absorptionsspektrum zu betrachten: *die tellurischen Linien im Fraunhoferschen Spektrum.* Sie liegen im langwelligen Teil des sichtbaren Spektrums und erscheinen bei geringer Dispersion als die Fraunhoferschen Linien *A, B, C, α, D* ...[1]). Bei großer Dispersion lösen sich die „Linien" in Banden auf, die auch im Laboratorium erzeugt werden können. Sie sind größtenteils (außer *C* und *D*) eingehend auf ihre Struktur untersucht worden[2]) und in der Literatur als atmosphärische Sauerstoffbanden (O_2) und atmosphärische Wasserdampfbanden (H_2O) lange bekannt. *A, B, α* werden vom O_2-Molekül, *C* und *D* vom H_2O-Molekül absorbiert. *Es wird nun behauptet und im folgenden zu begründen versucht, daß die tellurischen Linien des Fraunhoferschen Spektrums mit den im Nachthimmelleuchten beobachteten Emissionslinien identisch sind, mit anderen Worten, daß die Sonnenstrahlung, die von der Atmosphäre absorbiert wird, vom Nachthimmel emittiert wird.* Einen Vergleich der intensivsten Wellenlängen gibt Tabelle 3:

Tabelle 3. Fraunhofersche Linien (I) *und Nachthimmellinien* (II) (*Vergleich*).

Bezeichnung	I mμ Absorption	II Å Emission
A	770—759	—
B	690—686	6860 (6)
C	658—646	6528 (7)
α	630—628	6300 (7)
D	597—585	5890 (9)

Die Übereinstimmung der Wellenlängen erscheint hinreichend zur Identifizierung, wenn man bedenkt, daß aus lichtökonomischen Gründen mit äußerst kleiner Dispersion beobachtet wurde und die Intensitätsverteilung in den Banden in Absorption und Emission eine völlig verschiedene sein kann, je nach der Art des Anregungs- und Emissionsvorgangs der Nachthimmelstrahlung. Einen Vergleich[3]) der Intensitätsmaxima enthält Tabelle 4.

[1]) H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie III, S. 347, 1905.

[2]) G. H. Dieke u. H. D. Babcock, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 670, 1927; R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 880, 1928. Weitere Literatur im Handb. d. Exper.-Phys. Erg.-Werk I, S. 372, 1931.

[3]) Absorptionsintensitäten nach „Revision of Rowlands preliminary table of solar spectrum wave lengths, etc.". Publ. by Carnegie Institution of Washington 1928.

Die im Spektrum des Nachthimmelleuchtens beobachteten Emissions-„Linien" λ 6860 (B) und λ 6300 (α) werden also gedeutet als die bekannten

Tabelle 4.
Intensitätsmaximum der atmosphärischen Absorptionsbanden und Vergleich mit der Nachthimmelstrahlung.

Bezeichnung	I_{max} Absorption	I_{max} Emission
B	689 (15)	6860 (6)
C	652 (1)	6528 (7)
α	630 (3)	6300 (7)
D	589 (5)	5890 (9)

atmosphärischen Sauerstoffbanden B und α; die „Linien" λ 6528 (C) und λ 5890 (D) als die atmosphärischen Wasserdampfbanden C und D.

Damit sind die stärkeren Linien der Tabelle 2 gedeutet. Die atmosphärische Sauerstoffbande A ($v'' = 0$, $v' = 0$) ist wegen zu geringer Plattenempfindlichkeit in diesem Gebiet am Nachthimmel bisher nicht beobachtet worden. Wenn die hier vorgeschlagene Deutung des Nachthimmelleuchtens sich bewährt, ist kein Grund einzusehen, warum nicht auch sie vorhanden sein sollte. Versuche zu ihrer Auffindung sind anscheinend bisher nicht ausgeführt worden. Dagegen sind wahrscheinlich die den schwächeren Linien[1]) α', δ und ζ korrespondierenden Emissionslinien mit geringer Intensität[2]) beobachtet und in Tabelle 5 mit α', δ und ζ verglichen:

Tabelle 5.
Fraunhofersche Linien (I) *und Nachthimmellinien* (II) (*Vergleich*).

Bezeichnung	I mμ Absorption	II mμ Emission
α'	583—579 (— 2)	581 (1)
δ	578—570 (— 2)	572 (3), 578 (1)
ζ	548—542 (— 2)	544 (2), 548 (2)

Einige der noch nicht klassifizierten schwächeren „Linien" der Tabelle 2 sind möglicherweise als Banden analog den schwachen Fraunhoferschen Banden A', α'' ... zu deuten[1]).

Außer durch die Übereinstimmung der Wellenlängenstruktur innerhalb der bei den gewählten Experimentalbedingungen zu erwartenden Genauig-

[1]) H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie III, S. 347, 1905.
[2]) Absorptionsintensitäten nach „Revision of Rowlands preliminary table of solar spectrum wave lengths, etc.". Publ. by Carnegie Institution of Washington 1928.

keitsgrenzen läßt sich die hier vorgeschlagene Deutung des Spektrums des Nachthimmelleuchtens durch eine Reihe weiterer Argumente begründen:

Zu diesem Zweck sei die Entstehung der Quadrupollinien des O I-Spektrums mit der Entstehung der atmosphärischen Sauerstoffbanden des O_2-Bandenspektrums in den Fig. 1 und 2 verglichen.

Im O I-Atom entstehen aus der Elektronenanordnung $2s^2 2p^4$ die metastabilen Terme $2p\,^3P_{210}$, $2p\,^1D_2$ und $2p\,^1S_0$, wobei der Tripletterm Grundterm des Spektrums ist. Übergänge zwischen den Termen ergaben

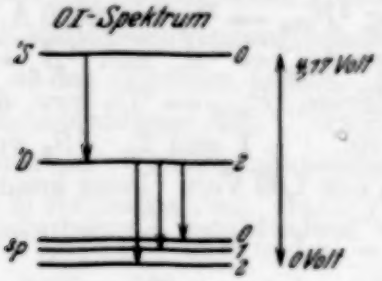


Fig. 1.

Fig. 2

die Quadrupollinien $\lambda\,5577{,}350 = 2p\,^1D_2 - 2p\,^1S_0$; $\lambda\,6300{,}03 = 2p\,^3P_2 - 2p\,^1D_2$; $\lambda\,6364{,}07 = 2p\,^3P_1 - 2p\,^1D_2$; $\lambda\,6391{,}0 = 2p\,^3P_0 - 2p\,^1D_2$.

3. Die atmosphärischen Sauerstoffbanden (O_2). Das O_2-Molekül im Grundzustand dissoziiert in zwei O-Atome im ^3P-Zustand. Daraus können nach Hund[1]) folgende Terme entstehen:

$^1\Delta_g$	$^1\Pi_g$	$^1\Sigma_g^+$,	$^3\Delta_u$	$^3\Pi_u$	$^3\Sigma_u^+$,	$^5\Delta_g$	$^5\Pi_g$	$^5\Sigma_g^+$,
	$^1\Pi_u$	$^1\Sigma_u^-$,		$^3\Pi_g$	$^3\Sigma_g^-$,		$^5\Pi_u$	$^5\Sigma_u^-$,
		$^1\Sigma_g^+$.			$^3\Sigma_u^+$,			$^5\Sigma_g^+$,

$^3\Sigma_g^-$ und $^3\Sigma_u^+$ besitzen Rotationsstruktur, wie sie empirisch beim Grundterm von O_2 beobachtet ist. Da dieser kaum ungerade sein dürfte, wird er als $^3\Sigma_g^-$ bezeichnet. Nach Mulliken[2]) entstehen die atmosphärischen Sauerstoffbanden aus einem Übergang $^3\Sigma_g^- \to {}^1\Sigma_u^-$. Die Übergänge $^3\Sigma_g^- \leftrightarrow {}^1\Delta_g$ und $^1\Delta_g \leftrightarrow {}^1\Sigma_u^-$ sind weiter im Rot zu erwarten und anscheinend bisher nicht beobachtet.

Es wird nun behauptet und im folgenden zu begründen versucht, daß die atmosphärischen Sauerstoffbanden in analoger Weise als Quadrupolstrahlung zwischen den tiefliegenden interkombinierenden, metastabilen Molekültermen $^3\Sigma_g^-$ und $^1\Sigma_u^-$ des O_2-Spektrums aufzufassen sind, wie die Übergänge zwischen den korrespondierenden Termen $2p\,^3P_{210}$, $2p\,^1D_2$ und

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **63**, 724, 1930.
[2]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 887, 1928.

$2\,p^1S_0$ *des* O I-*Spektrums.* Dieser Auffassung der Banden der Quadrupolstrahlung wird dadurch Rechnung getragen, daß der obere Term $^1\Sigma_u^-$ als $^1\Sigma_g^+$ gedeutet wird[1]). Dementsprechend lautet ihre Elektronentermdarstellung

$$^3\Sigma_g^- \longleftrightarrow {}^1\Sigma_g^+,$$

Die Analogie wird nun im einzelnen durchgeführt, indem erstens die Anregungsspannungen, zweitens die Absorptionskoeffizienten, drittens ihr Auftreten in Emission miteinander verglichen werden.

Den atmosphärischen Sauerstoffbanden $^3\Sigma_g^- \leftrightarrow {}^1\Sigma_g^+$ im nahen Rot entspricht die ultraviolette O I-Strahlung $^3P_{210} \leftrightarrow {}^1S_0$ bei 2950 Å. Den im Ultrarot zu erwartenden Übergängen $^3\Sigma_g^- \leftrightarrow {}^1\Delta_g$ und $^1\Delta_g \leftrightarrow {}^1\Sigma_g^+$ korrespondieren die roten O I-Quadrupollinien $^3P_{210} \leftrightarrow {}^1D_2$ bzw. die bekannte grüne Nordlichtlinie $^1D_2 - {}^1S_0$ (vgl. Fig. 1 und 2). $^1S_0$ von O I benötigt 4,17 Volt Anregung, $^1\Sigma_g^+$ von O_2 nur 1,62 Volt. Dazu kommt bei O_2 nicht mehr 0,5 Volt zur Anregung der beobachteten Kernschwingungsquanten.

Weiter hebt Mulliken[2]) hervor, daß die Deutung der atmosphärischen Sauerstoffbanden als *Interkombination* allein nicht ausreicht, um ihren äußerst niedrigen Absorptionskoeffizienten zu erklären und zieht zum Vergleich die Interkombination $^3\Pi \leftrightarrow {}^1\Sigma$ von CO (Cameron-Banden) heran, die schon bei mäßiger Schichtdicke in Absorption erscheinen. Auch die Quadrupolstrahlung von O I hat einen äußerst niedrigen Absorptionskoeffizienten. λ 5577 erscheint im Fraunhoferschen Spektrum[3]) mit der sehr geringen Intensität — 2, die roten Linien sind in Absorption anscheinend nicht gemessen.

Auch in Emission verhält sich die Strahlung von O I und O_2, die hier als Quadrupolstrahlung gedeutet wird, ähnlich. . Bekanntlich tritt die Quadrupolstrahlung von O I nur dann im Laboratorium auf, wenn man die Versuchsbedingungen geeignet wählt (z. B. Zusatz von Edelgasen). In Analogie dazu ist es trotz vielfacher Versuche bisher nicht gelungen, die atmosphärischen Sauerstoffbanden in Emission zu erzeugen, während sich die Cameron-Banden leicht in Emission anregen lassen. Vielleicht sind für die Anregung dieser O_2-Strahlung ähnliche Versuchsbedingungen anzuwenden, wie zur Erzeugung der O I-Strahlung.

Dieses scheinbar eigenartige Verhalten der atmosphärischen Sauerstoffbanden in Absorption und bei Anregungsversuchen in Emission im Laboratorium,

[1]) Weizel hat diese Deutung in Erwägung gezogen. Handb. d. Exper.-Phys. Erg.-Werk I, S. 369, 1931.

[2]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 887, 1928.

[3]) L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **58**, 573, 1929.

sowie vor allem ihr erstmaliges Erscheinen in Emission im Spektrum des Nachthimmellichtes findet Aufklärung in ihrer Auffassung als Quadrupolstrahlung zwischen tiefliegenden metastabilen, interkombinierenden Elektronentermen (mit Schwingungsquanten) des O_2-Moleküls analog der Quadrupolstrahlung des O I-*Atoms.*

4. Die atmosphärischen Wasserdampfbanden (H_2O). Daß die atmosphärischen Wasserdampfbanden im Spektrum des Nachthimmellichtes auftreten, erscheint zunächst überraschend. In Absorption sind die H_2O-Banden von verschiedenen Forschern im Laboratorium untersucht worden[1]). Als Rotationsschwingungsbanden liegen sie im Ultrarot, erstrecken sich aber in das sichtbare Gebiet. Mecke gibt unterhalb 1 μ folgende Größen der Kombinations- und Oberschwingungen, die in Tabelle 6 mit den atmosphärischen Wasserdampfbanden in Absorption und Emission (vgl Tabelle 2) verglichen sind. Bailey gibt für den Gang der Schwingungsquanten $\nu_1 = 16{,}07 \cdot v - 11\, v^2$ und $\nu_2 = 3864 \cdot v - 123\, v^2$, Mecke $\nu_1 = 3830 - 95\, n$, $\nu_2 = 3950 - 100\, n$ und $\delta = 1600$

Tabelle 6.

Rotationsschwingungsbanden von H_2O *unterhalb* 1 μ (I). *Vergleich mit den atmosphärischen Wasserdampfbanden* (II, III).

I mμ	II Absorption	I_{max} Absorption	III Emission	Deutung	Anregungsspannung
944				$3\,\nu_1$	
905				$2\,\nu_1 + \nu_2$	
823				$3\,\nu_1 + \delta$	
79				$2\,\nu_1 + \nu_2 + \delta$	
723	738—711	720 (5)	727 (1)	$4\,\nu_1$	1,70 Volt
697	702—692	696 (4)	694 (2)	$3\,\nu_1 + \nu_2$	1,77
650	658—646	652 (2)	653 (6)	$4\,\nu_1 + \delta$	1,90
630	630—628	630 (— 2)	630 (7)	$3\,\nu_1 + \nu_2 + \delta$	1,96
591	597—585	590 (5)	589 (8)	$5\,\nu$	2,09

λ 589 ist als „Regenbande" lange bekannt. Je nach der Stärke ihrer Absorption in der Atmosphäre hat man sie früher zur Wettervorhersage zu benutzen versucht[2]). λ 6300 scheint also aus ***drei*** Anteilen zu bestehen, nämlich $2\,p^3P_2 - 2\,p^1D_2$ von O I, $^3\Sigma_g^- - {}^1\Sigma_g^+$, $v'' = 0$, $v' = 2$ von O_2 und $3\,\nu_1 + \nu_2 + \delta$ von H_2O. Infolgedessen kann man über die Größe der Teilintensitäten nichts aussagen. Es ist aber wahrscheinlich, daß die

[1]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **1**, 345, 1930; C. R. Bailey, Trans. Faraday Soc. **26**, 203, 1930; R. Mecke, Phys. ZS. **30**, 907, 1929; ZS. f. phys. Chem. (B) **16**, 431, 1932. Weitere Literatur siehe P. Lueg u. K. Hedfeld, ZS. f. Phys. **75**, 512, 1932.

[2]) H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie III, S. 351, 1905.

Hauptintensität von λ 6300 im Nachthimmelleuchten vom Übergang $^3\Sigma_g^- - {}^1\Sigma_g^+$ von O_2 herrührt. Von den übrigen Wasserdampfbanden ist λ 653 noch ziemlich intensiv. Über die Intensitäten in Absorption und Emission gilt das früher Gesagte (vgl. S. 381 unten). Wie bei den atmosphärischen Sauerstoffbanden sind die Anregungsspannungen der H_2O-Banden klein. Die größte Anregung erfordert λ 589 mit nur 2,09 Volt (vgl. Tabelle 6). Zur Anregung der Wasserdampfbanden wird also nur die Hälfte der zur Anregung des Nachthimmelleuchtens sicher vorhandenen Energie von 4,17 Volt verbraucht.

Aus der Übereinstimmung der Wellenlängenstruktur der Absorptions- und Emissionsbanden sowie aus ihrer niedrigen Anregungsspannung wird geschlossen, daß die im Nachthimmelleuchten beobachteten Linien der Tabelle 6 als Rotationsschwingungsbanden des Wasserdampfes (H_2O) *zu deuten sind.*

Ihre Anregung in Emission im Laboratorium dürfte noch schwieriger sein als die Anregung der atmosphärischen Sauerstoffbanden, da unter gewöhnlichen Anregungsbedingungen (strömender Wasserdampf im Entladungsrohr) das H_2O-Molekül in $OH^* + H$ zerfällt und die bekannten ultravioletten OH-Banden beobachtet werden. Vielleicht wird man zum Ziel kommen, wenn man unter sonst geeigneten Versuchsbedingungen den Wasserdampf mit Spannungen unterhalb 4,7 Volt anregt (H_2O + 4,7 Volt = OH + H).

5. Ursprung des Nachthimmellichtes. Die Beobachtung der Quadrupolstrahlung von O I und O_2 sowie der H_2O-Banden macht es sehr wahrscheinlich, daß wir es hier mit Strahlungsprodukten zu tun haben, die von nächtlichem Zerfall des Ozons in der oberen Atmosphäre herrühren. Die Beobachtung der O-Atome weist stark auf das gleichzeitige Vorhandensein von O_3 hin. Ob O_3 selbst im sichtbaren Gebiet am Nachthimmel strahlt, ist fraglich. Es absorbiert im Sichtbaren stärker in der Gegend von λ 4590 und λ 4075. Es ist in Erwägung zu ziehen, ob die am Nachthimmel beobachteten Emissionsbanden λ 4419 und λ 4168 dem O_3 zuzuordnen sind. Die ultraviolette Bandenabsorption von O_3 konvergiert gegen ein Absorptionskontinuum bei λ 2655, wo nach Mecke[1]) ein kontinuierliches „Zersetzungsspektrum" einsetzt. In diesem Gebiet liegt auch das Maximum der Ozonabsorption. O_3 wird von λ 2655 nach kürzeren Wellen primär zerlegt, wobei metastabile Sauerstoffmoleküle ($^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$) und metastabile Atome ($^1D_2$, $^1S_0$) entstehen. Daneben zeigt die Beobachtung, daß auch Rotations-

[1]) R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (Bodenstein-Festband), S. 392, 1931.

schwingungsquanten von H_2O angeregt werden. Mit dieser Auffassung vom Ursprung der beobachteten Linien und Banden von O, O_2 und H_2O in Einklang sind auch ihre durchweg niedrigen Anregungsspannungen: für $^1D_2$ und $^1S_0$ von O I 1,96 bzw. 4,17 Volt; für $^1\Sigma_g^+$ von O_2 1,62 Volt plus etwa 0,5 Volt zur Anregung der beobachteten Schwingungsquanten auf dem $^1\Sigma_g^+$-Zustand, für den beobachteten obersten Schwingungszustand der H_2O-Banden (λ 589) 2,09 Volt.

Aus dieser Auffassung des Nachthimmellichtes als Strahlungsprodukt aus dem Ozonzerfall ergibt sich als untere Grenze der atmosphärischen Höhenlage, in der sich das Nachthimmelleuchten abspielt, 50 km.

6. Nachthimmellicht und Nordlicht. Tabelle 7 enthält einen Vergleich der Wellenlängen des langwelligen Teiles der sichtbaren Spektren des Nachthimmellichtes und des Nordlichtes. Die Messungen unter „G I" hat Gyllenskiöld im Jahre 1886 mit dem Spektroskop von Wrede, die Messungen unter „G II" hat Gyllenskiöld im gleichen Jahre mit dem Spektroskop von Hofmann ausgeführt. Die Wellenlängen unter „V" sind von Vegard 1913 und in den folgenden Jahren gemessen. Intensitätsangaben, die bei den verschiedenartigen Nordlichterscheinungen naturgemäß erheblich schwankten, fehlen. Mit diesen Messungen im Spektrum des Nordlichtes sind unter „S" die eigenen Messungen im Nachthimmellichtspektrum verglichen.

Wenn man bedenkt, daß alle Messungen in Tabelle 7 mit sehr geringer Disposition ausgeführt sind, darf man von einer Übereinstimmung der Wellenlängenstruktur in den wesentlichen Zügen im langwelligen Teil des Nachthimmellichtes und des Nordlichtes sprechen. Vegard[1]) beschreibt λ 6320 und λ 5944 als Linien, die von nach Rot abschattierten diffusen Banden leicht überdeckt sind. Diese Beschreibung stimmt überein mit der hier gegebenen Deutung von λ 6300 als $2p^3P_2 - 2p^1D_2$ von O I, $^3\Sigma_g^- - {}^1\Sigma_g^+$ von O_2 und $3\nu_1 + \nu_2 + \delta$ von H_2O. λ 5944 wird anscheinend von der „Regenbande" λ 5925 leicht überdeckt. Bemerkenswert erscheint, ferner, daß die Wasserdampfbanden, die im Spektrum des Nachthimmellichtes mit relativ großer Intensität auftreten, im Spektrum des Nordlichtes viel schwächer werden: 5887 (9) am Nachthimmel wird anscheinend im Nordlicht wesentlich schwächer, ebenso λ 6530 (7). Dieser Befund deutet hin auf die verschiedenen atmosphärischen Minimalhöhen des Nordlichtes (90 km) und des Nachthimmellichtes (50 km).

---

[1]) L. Vegard, Handb. d. Exper.-Phys. Bd. **25**, S. 451, 1928; siehe auch J. C. McLennan, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 329, 1928.

Tabelle 7.
Vergleich der Wellenlängen des langwelligen Teiles der sichtbaren Spektren des Nachthimmellichts und des Nordlichts.

Nordlicht			Nachthimmellicht
G I	*G* II	*V*	*S*
5264 Å	—	—	5266 (1) Å
5303	5297	—	5312 (1)
5353	5352	—	5356 (1)
5377	—	—	—
5411	5410	—	—
5449	—	—	5446 (2)
5482	—	—	5480 (2)
5510	—	—	5511 (1)
5539	—	—	5539 (1)
5568	5580	5578	**5577 (10)**
—	—	—	5620 (1)
—	—	—	5715 (3)
5776	—	—	5780 (1)
—	—	—	5818 (1)
—	—	—	5857 (1)
—	—	5925	**5887 (9)**
5944	5952	5944	5931 (1)
6038		—	5996 (3)
—		—	6090 (1)
6122		—	6120 (1)
—		—	6209 (3)
—		—	6233 (3)
6306		6320	**6296 (7)**
—		—	6361 (2)
—		—	6409 (1)
—		—	6418 (1)
6451		6465	6479 (4)
6574		6571	**6530 (7)**
—		—	6583 (2)
			6673 (1)
			6721 (1)
			6752 (1)
			6863 (6)
			6937 (1)
			7290 (1)

G = Gyllenskiöld, *V* = Vegard, *S* = Sommer.

Durch diesen Vergleich, der wesentliche Übereinstimmung der Wellenlängenstruktur ergibt, scheint mit der Deutung des langwelligen Teiles des Spektrums des Nachthimmelleuchtens gleichzeitig die Deutung des entsprechenden Teiles des Nordlichtspektrums gegeben. Im langwelligen Teil des Nordlichtspektrums tritt also auf die beschriebene Quadrupolstrahlung von O I und O_2 ferner mit gegenüber dem Nachthimmellicht verminderter Intensität die H_2O-Banden.

7. Vorhersage weiterer Banden. Auf Grund der hier gegebenen Analyse lassen sich weitere, hauptsächlich im weiteren Rot gelegene Banden von O_2 und H_2O sowohl am Nachthimmel als auch im Nordlicht voraussagen. Vom System $^3\Sigma_g^- - {}^1\Sigma_g^+$ von O_2 ist bisher in Emission der Bandenzug $v'' = 0$, $v' = 1, 2, 3 \ldots$ in Emission beobachtet. In Emission und möglicherweise auch in Absorption sollten auch die folgenden Bandenzüge auftreten: $v'' = 1$, $v' = 0, 1, 2, 3 \ldots$, $v'' = 2$, $v' = 0, 1, 2, 3 \ldots$ usw., die sich teilweise unter den Messungen der Tabelle 2 und 7 wahrscheinlich bereits vorfinden. Ihre Lage läßt sich aus der Bandenformel im folgenden Zusatz sofort angeben und der Vergleich mit der Beobachtung (Tabellen 2 und 7) durchführen. Außerdem sind im Rot noch die Übergänge $^3\Sigma_g^- - {}^1\Sigma_g^+$, $v'' = 0, v' = 0$, $^3\Sigma_g^- - {}^1\Delta_g$ und $^1\Delta_g - {}^1\Sigma_g^+$ zu erwarten (vgl. S. 382 u. 383).

Ferner sollten insbesondere am Nachthimmel die in Emission bisher nicht beobachteten H_2O-Banden der Tabelle 6 vorhanden sein.

Schluß. Den Grundgedanken der hier mit der Analyse des Nachthimmellichtes gleichzeitig durchgeführten Deutung des langwelligen Teils des sichtbaren Nordlichtspektrums hat als erster wahrscheinlich Ångström (1869) gehabt. H. Kayser[1]) schreibt darüber: „Gyllenskiöld stellt alle bisherigen Nordlichtmessungen zusammen und vergleicht das Spektrum mit folgendem: Linienspektrum der Luft, positives und negatives Bandenspektrum des N, Wasserstoff, Banden des O am negativen Pol. Die Abweichungen bleiben sehr bedeutend zwischen -14 und $+24$ Å, trotzdem schließt Gyllenskiöld, *Ångström habe mit seiner Annahme, das Spektrum sei im wesentlichen das der Luft am negativen Pol, recht gehabt.* Nur daß die Hauptlinie (λ 5577) von einer Fluoreszenz der Luft herrühre, will er nicht gelten lassen, da eine solche unbekannt sei."

Diese Diskrepanz bezüglich der Hauptlinie ist inzwischen aufgeklärt[2]).

Zusatz bei der Korrektur. Vegard[3]) hat kürzlich im Nordlichtspektrum zwei ultrarote Linien oder Banden bei

$$\lambda\,7883 \pm 12\,\text{Å}, \quad \nu\,12682 \pm 20\,\text{cm}^{-1}\ \text{(stark)}$$
$$\lambda\,8095 \pm 12\,\text{Å}, \quad \nu\,12350 \pm 20\,\text{cm}^{-1}\ \text{(schwach)}$$

beobachtet und λ 7883 als Übergang v', $v'' = 1{,}0$ (λ 7885) oder 7,7 (λ 7896) oder 12,13 (λ 7863) von $^3\Sigma - {}^3\Pi$ von N_2 (1. positive Stickstoffgruppe) gedeutet.

---

[1]) H. Kayser, Handb. d. Spektroskop. III, S. 53, Zeile 8—15, 1905.
[2]) L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **51**, 451, 1928.
[3]) L. Vegard, Nature **129**, 468, 1932.

Jevons[1]) hat darauf hingewiesen, daß bei richtiger Numerierung der Schwingungsquanten, nämlich 1, — 1 (λ 7885), 7,6 (λ 7896), 12,12 (λ 7863), die erste Möglichkeit der Deutung gegenstandslos wird und die dritte, in Übereinstimmung mit Vegard, unwahrscheinlich ist, da der Übergang 12,12 zu weit von der Condonschen Intensitätskurve für das $v'\,v''$-Schema liegt.

Bleibt also für die Deutung von λ 7883 der Übergang 7,6. λ 8095 paßt nicht in dieses $v'\,v''$-Schema von N_2.

Demgegenüber möchte ich im Anschluß an vorstehende Arbeit folgende Interpretation von λ 7883 und λ 8095 zur Diskussion stellen: Aus der Nullinienformel

$$\nu\,(v'\,v'') = 13122{,}916 + 1415{,}017\,v' - 11{,}91\,v'^2 - 0{,}3525\,v'^3 - 1565{,}37\,v'' + 11{,}37\,v''^2$$

für $^3\Sigma_g^- - {}^1\Sigma_g^+$ *von* O_2 *berechnet man den Übergang 3,3 zu* λ *7899,* ν *12656 und 5,5 zu* λ *8120,* ν *12311.* Die Rechnung gibt die Lage der Nullinien, Vegard mißt die Intensitätsmaxima. Daraus könnte sich die Abweichung, die beide Male in demselben Sinne geht, erklären. Der Übergang 3,3 sollte stärker sein als 5,5 in Übereinstimmung mit der Beobachtung.

Diese Deutung kann erst dann als gesichert gelten, wenn geklärt ist, ob und warum der Übergang 4,4 (λ 8004, ν 12488) und eventuell auch 2,2 (λ 7801, ν 12816) nicht auftreten. Dazu sei bemerkt, daß die Empfindlichkeitskurve der benutzten Agfa-Infrarot-Platte 810 von 810 mμ nach 780 mμ steil abfällt. Daraus könnte sich möglicherweise das Fehlen von λ 7801 erklären, aber nicht das von λ 8004. Diese Schwierigkeit besteht verstärkt beim Vegardschen Deutungsversuch für N_2. Erwähnenswert erscheint, daß im Fraunhoferschen Spektrum bei λ 789 (3) eine Absorptionsbande beobachtet wird[2]), die terrestrischen Ursprungs ist.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1932.

---

[1]) W. Jevons, Nature **129**, 760, 1932.

[2]) „Revision of Rowlands preliminary table of solar spectrum wave length ν, etc." Publ. by Carnegie Institution of Washington 1928.

Über die Umkehrung gewisser radioaktiver Prozesse.

Von **H. Zanstra** in Amsterdam.

(Eingegangen am 4. Juni 1932.)

Es wird unter Annahme des Massenwirkungsgesetzes gezeigt, daß für das Einfangen eines α-Teilchens von einem Kern unter Freimachung eines Protons oder Neutrons und für den umgekehrten Vorgang das Verhältnis der effektiven Stoßquerschnitte in einfacher Weise aus Massen und Geschwindigkeiten zu berechnen ist. Hierdurch wird ein Mittel gegeben, um durch das Experiment zu entscheiden, ob die Thermodynamik und Statistik für Kernprozesse gelten.

Im Zusammenhang mit experimentellen Arbeiten, welche in der letzten Zeit über Atomzertrümmerung gemacht worden sind, möchte folgende Bemerkung von einigem Interesse sein.

Es handelt sich um das Einfangen eines α-Teilchens A durch einen Atomkern, unter Freimachung eines Protons C, welcher Vorgang bekanntlich von verschiedenen Autoren, insbesondere Chadwick, Constable und Pollard[1]) beobachtet und diskutiert wurde.

In der Art einer chemischen Reaktion geschrieben, wird diese Umwandlung

$$A + BC \rightleftarrows AB + C, \tag{1}$$

wobei noch eine Umwandlungsenergie U frei wird. Der alte bzw. der neue Atomkern werden hierbei aufgefaßt als Verbindungen eines Restes B mit einem Proton bzw. α-Teilchen.

Das Massenwirkungsgesetz[2]) für diese Reaktion erhält die einfache Form

$$\frac{C_A C_{BC}}{C_{AB} C_C} = e^{-\frac{U}{kT}}, \tag{2}$$

wobei die C die betreffende Zahl der Teilchen pro Kubikzentimeter bedeuten[3]).

Man kann nun, analog der Einsteinschen Ableitung des Planckschen Gesetzes oder der Klein-Rosselandschen Überlegungen, folgende Be-

[1]) J. Chadwick, J. E. R. Constable u. E. C. Pollard, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 463, 1930.

[2]) Den Hinweis auf die Anwendungsmöglichkeit des Massenwirkungsgesetzes auf radioaktive Erscheinungen verdanke ich Herrn Prof. Dr. O. Stern.

[3]) Vgl. M. Planck, Thermodynamik, 9. Aufl., 1930, S. 219. Wegen der Gleichheit der spezifischen Wärme und der additiven Konstante der Entropie pro Mol für verschiedene ideale Gase erhält man aus Plancks Gleichung (203a) obige Gleichung (2).

trachtung aufstellen. Es seien m_1 und v_1 Masse und Geschwindigkeit des α-Teilchens. Die Wahrscheinlichkeit (pro Sekunde und Kubikzentimeter), daß bei einer Konzentration von einem α-Teilchen und einem Atomkern BC pro Kubikzentimeter die Reaktion (1) nach rechts verläuft, sei W_1, also $\sigma_1 = W_1/v_1$ der effektive Stoßquerschnitt. In derselben Weise beziehe sich der Index 2 auf das Proton, und es sei $\sigma_2 = W_2/v_2$ der effektive Stoßquerschnitt, welchen der *neue* Kern AB dem Proton darbietet, wenn die Reaktion nach links verläuft.

Einfachheitshalber fassen wir die Kerne auf als sehr schwer in bezug auf α-Teilchen oder Proton und verwenden den nicht-relativistischen Ausdruck für die kinetische Energie. Dann gilt für die Umwandlungsenergie U:

$$\tfrac{1}{2} m_2 v_2^2 = \tfrac{1}{2} m_1 v_1^2 + U \tag{3}$$

und auch

$$m_2 v_2 dv_2 = m_1 v_1 dv_1. \tag{3a}$$

Beim Temperaturgleichgewicht (2) hat man die Bedingung, daß die Zahl der Prozesse einer gewissen Art, bei welcher die Reaktion (1) nach rechts verläuft, und die Zahl der umgekehrten Prozesse einander gleich sein sollen. Betrachten wir die Prozesse nach rechts für ein Geschwindigkeitsintervall dv_1 der α-Teilchen, so ist ihre Anzahl pro Kubikzentimeter und Sekunde:

$$\left(m_1^{3/2} v_1^2 C_A e^{-\frac{1/2 m_1 v_1^2}{kT}} dv_1\right) C_{BC} W_1,$$

und die Zahl der umgekehrten Prozesse:

$$\left(m_2^{3/2} v_2^2 C_C e^{-\frac{1/2 m_2 v_2^2}{kT}} dv_2\right) C_{AB} W_2,$$

wobei die Geschwindigkeitsintervalle gemäß (3a) verknüpft sind.

Der Ausdruck in den Klammern stellt jeweils die Zahl der Atome im vorgegebenen Geschwindigkeitsbereich nach dem Boltzmannschen Prinzip dar, abgesehen von einem gemeinsamen Faktor.

Gleichsetzen dieser beiden Ausdrücke und Einsetzen von (2), (3) und (3a) ergibt

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{m_2^{1/2} v_2}{m_1^{1/2} v_1}, \tag{4}$$

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{m_2^{1/2} v_2^2}{m_1^{1/2} v_1^2}. \tag{5}$$

Aus dem effektiven Stoßquerschnitt σ_1 für das Einfangen eines α-Teilchens durch einen Kern vom Atomgewicht G und von der Ordnungszahl Z läßt sich also *der Stoßquerschnitt σ_2 für den umgekehrten Vorgang*: das Einfangen eines Protons durch einen Kern vom Atomgewicht $G + 3$ und von der Ordnungszahl $Z + 1$, *voraussagen*. Das Verhältnis σ_1/σ_2 ist bestimmt durch das Verhältnis der Massen und Geschwindigkeiten von Proton und α-Teilchen. Die zwei Fälle, welche verglichen werden, sollen wirklich die zueinander umgekehrten sein, insbesondere sollen die Energie des α-Teilchens im ersten Experiment und die des Protons im zweiten gemäß (3) verknüpft sein.

Es ist leicht einzusehen, daß, unter Voraussetzung der Reversibilität der Elementarprozesse, dieselbe Aussage auch gilt für den effektiven Stoßquerschnitt $d\sigma_1$, entsprechend dem Ablenkungswinkel zwischen α und $\alpha + d\alpha$ des Protons in bezug auf das α-Teilchen, und den Querschnitt $d\sigma_2$, entsprechend demselben Ablenkungswinkel des α-Teilchens in bezug auf das Proton, da bei den umgekehrten Elementarprozessen der Winkel zwischen denselben Grenzen variiert. Hieraus folgt aber auch, daß die *Winkelverteilung* der Protonen in bezug auf das α-Teilchen *dieselbe ist wie die der α-Teilchen in bezug auf das Proton* beim umgekehrten Vorgang.

Es wäre interessant, diese Aussagen, welche auf der Annahme der Gültigkeit der Thermodynamik und Statistik für Kernprozesse beruhen, experimentell zu prüfen. Das Wesentliche dafür ist, daß man eine reine umkehrbare Reaktion vom Typus (1) habe, und daß der entstehende Kern $A\,B$ kein seltenes Isotop sei. Da die hier gegebene Betrachtung sich auch umkehren läßt, wäre eine experimentelle Bestätigung des Endresultats gleichbedeutend mit der Aussage, daß auf den geprüften Vorgang der hier vorausgesetzte Satz (2) des thermodynamischen Gleichgewichts anwendbar ist. Ein ausgesprochen negatives Ergebnis wäre ebenso wichtig, da dies heißen würde, daß der Satz (2) nicht für Kernprozesse gilt. Man hat somit durch Formel (5) ein einfaches Mittel, um zu entscheiden, ob die Sätze der Thermodynamik und Statistik für Kernprozesse gelten.

Obige Formeln würden natürlich auch für das Einfangen eines α-Teilchens unter Freimachung eines Neutrons gelten. A und C können willkürliche Teilchen sein, insbesondere α-Teilchen, Protonen, Neutronen und Elektronen.

Die Umkehrung des gewöhnlichen radioaktiven Zerfalls wäre auch in ähnlicher Weise wie obiges Beispiel zu behandeln, das sich durch besondere Einfachheit auszeichnet.

Es soll ausdrücklich hervorgehoben werden, daß (4) und (5) eigentlich nur unter der Annahme gelten, daß der entstehende Kern sich nicht in einem angeregten Zustand befindet. Z. B. sollte man bei der Prüfung der Umwandlung $He_4 + B_{10} \rightleftarrows C_{13} + H_1$ die Stoßausbeute für die Gruppe von Protonen der größten Reichweite 76 cm bestimmen, da für diese Gruppe nach Chadwick, Constable und Pollard wahrscheinlich ein unangeregtes C-Atom zurückbleibt, ebenfalls sollte man für den umgekehrten Vorgang nur die α-Strahlen der größten Reichweite in Betracht ziehen müssen. Allerdings ist dieser Fall praktisch ungeeignet, solange man das seltene Isotop C_{13} nicht zur Verfügung hat. Die Umwandlung von Li_7 in He durch Protonenstrahlung[1]) und deren Umkehrung $He_4 + He_4 \rightleftarrows Li_7 + H_1$ wäre ein sehr schönes Beispiel. Nur müßte man für die Reaktion nach rechts über schnelle α-Teilchen in genügender Menge verfügen können, und es wäre auch wohl das Auffinden der wenigen H-Strahlen zwischen den längeren Bahnen der α-Teilchen mit experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Für eine quantitative Prüfung dieses Falles sollte die Endlichkeit der Kernmassen berücksichtigt werden, was in Gleichung (5) nicht geschehen ist.

Amsterdam, Natuurkundig Laboratorium der Universiteit.

---

[1]) J. D. Cockcroft u. E. T. S. Walton, Nature **129**, 649, 1932.

Remanenz und Hysteresis der Magnetostriktion bei Nickel.

Von **F. Lichtenberger** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juni 1932.)

Bei einer mit größter Sorgfalt ausgeführten Magnetostriktions-Schleifenmessung an hartem Nickel wird Remanenz der Magnetostriktion und Umkehr ihres Vorzeichens beim Steilabfall der Magnetisierungsschleife festgestellt.

Die Aufnahme von Magnetostriktionsschleifen erfordert eine viel höhere Genauigkeit und weitergehende Abstraktion von Fremdeinflüssen als die Messung von Einzelwerten, weil dabei die Fehler der einzelnen Messungen sich längs der ganzen Schleife summieren, besonders die Nullpunktsverschiebung. So ist es begreiflich, daß die Ergebnisse von früheren Arbeiten [G. Dietsch[1]), A. Schulze[2])] sehr verschieden sind. Hauptsächlich handelt es sich um die Frage, ob im Remanenzpunkt der Magnetisierungsschleife, also bei $H = 0$, auch eine endliche Remanenz der Magnetostriktion vorhanden ist, ferner, ob die von Dietsch festgestellte, von Schulze dagegen nicht beobachtete Erscheinung reell ist, daß die Magnetostriktion zwischen Remanenzpunkt und $B = 0$, also dem der Koerzitivkraft entsprechenden Punkt, ihr Vorzeichen umkehrt. Diesen Effekt hat M. Kersten[3]) theoretisch begründet.

Zur Entscheidung dieser Frage mußten bei hoher Meßgenauigkeit irgendwelche fälschenden Fremdeinflüsse soweit als möglich ausgeschaltet werden. Die zur Messung der Längenänderung benutzte Hochfrequenzapparatur wird an anderer Stelle eingehend beschrieben werden. Es wurde eine absolute praktische Empfindlichkeit von etwa $1 \cdot 10^{-6}$ cm erreicht, auf den 20 cm langen Nickelstab umgerechnet betrug sie also $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm. Besonderer Wert wurde auf die *thermische* Isolation des Stabs gegenüber der Magnetisierungsspule gelegt. Außer durch den inneren Wassermantel war der Stab noch durch ein zum Teil mit Wasser gefülltes Dewargefäß gegen Wärme geschützt, außerdem wurde mit niedrigen Feldern (maximal 80 Oersted) gearbeitet, so daß es möglich war, die Erwärmung des Stabs in der belasteten Spule während einer Stunde auf 0,1° C herunterzudrücken.

Der unvermeidliche *Gang des Nullpunkts* wurde dadurch korrigiert, daß die beiden Ablesungswerte der Schleife für ausgezeichnete Punkte

---

[1]) G. Dietsch, ZS. f. techn. Phys. **12**, 380, 1931, Fig. 3.
[2]) A. Schulze, Ann. d. Phys. **11**, 937, 1931, Fig. 2 und 4.
[3]) M. Kersten, ZS. f. Phys. **72**, 500, 1931.

($H = 0$, $H = 80$) verglichen und dabei der Temperaturunterschied (in dem Dewargefäß ist ein Thermometer $\pm {}^{1}/_{100}{}^{0}$ C angebracht) auf Längenänderung umgerechnet berücksichtigt wurde. Die noch verbleibende Differenz der Ablesungen mußte dem zeitlichen Gang der Hochfrequenzsender entsprechen. Dieser Gang wurde zeitlich konstant gesetzt, die Nullpunktsänderung graphisch aufgetragen (also eine Gerade über der Zeit) und die der Temperaturänderung entsprechende Korrektion dazu addiert, so daß nun für jeden Meßpunkt der zugehörige Nullpunkt abgelesen werden konnte.

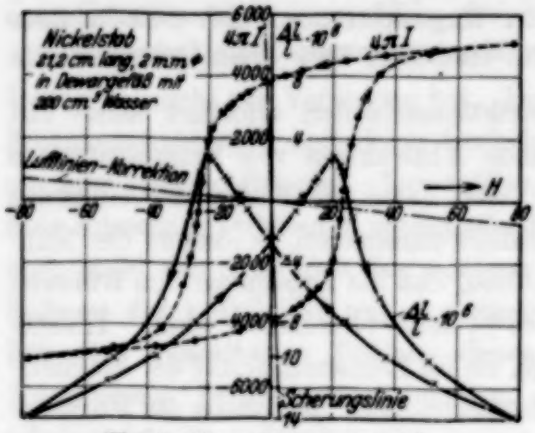


Fig. 1. Magnetisierungs- und Magnetostriktionsschleife.

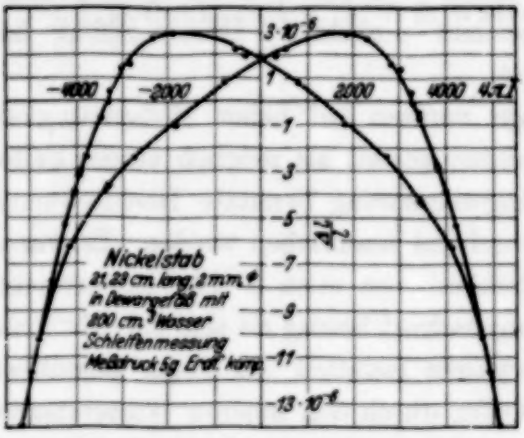


Fig. 2. Magnetostriktion über $4\pi J$.

Als Versuchsmaterial wurde ein möglichst harter Nickelstab von 21,2 cm Länge, 2,00 mm Durchmesser und 23 Oersted Koerzitivkraft gewählt, weil die fraglichen Effekte mit den inneren Spannungen zunehmen müssen (s. Kersten, l. c.). Der *Remanenzwert* der Magnetostriktion wurde zunächst so gemessen, daß nach dem Entmagnetisieren abgewartet wurde, bis die Apparatur sich beruhigt hatte, dann wenige Sekunden das volle Feld von 80 Oersted eingeschaltet und sofort die entstandene Remanenz abgelesen wurde. Dabei wurde beobachtet, daß die Remanenz bei mehrmaligem Einschalten des Felds steigt, also keinen festen Betrag ausmacht. Die Werte schwankten infolgedessen zwischen $-2{,}06 \cdot 10^{-6}$ und $-3{,}2 \cdot 10^{-6}$. Bei der kurzen Meßzeit können irgendwelche Nullpunktsänderungen gar nicht zur Geltung kommen.

Bei der Aufnahme der Magnetostriktions*schleife* war hauptsächlich darauf zu achten, daß nach dem Entmagnetisieren längere Zeit gewartet wurde, bis sich die durch die Wirbelströme verursachte Erwärmung des Stabs wieder ausgeglichen hatte. Andernfalls kühlte sich der Stab bei

den ersten Meßwerten noch ab, indem er seine Wärme an die Umgebung abgab, so daß dann fälschlicherweise am Thermometer eine Erwärmung beobachtet wurde. Auf die jungfräuliche Kurve wurde verzichtet. Die zugehörige Magnetisierung wurde ballistisch gemessen.

Fig. 1 zeigt das Ergebnis: die positiven Spitzen der Magnetostriktionsschleife sind derartig hoch, daß ein Meßfehler, der sie in Frage stellen könnte, ausgeschlossen erscheint (Temperaturänderung von $^1/_{10}{}^0$ C $\equiv 1{,}4 \cdot 10^{-6}$). Während Dietsch die Remanenz bestreitet und die Existenz der positiven Spitzen behauptet, Schulze dagegen keine positiven Spitzen, jedoch eine Remanenz feststellt, ergibt diese Messung den Mittelweg: *es existieren bei hartem Ni sowohl Remanenz als auch positive Spitzen.*

Bei der *quantitativen* Beurteilung der Werte ist zu beachten, daß der Stab in seiner ganzen Länge abgegriffen war, daß also Induktion und Magnetostriktion verschieden über die Länge verteilt waren. Da bei der Umrechnung auf 1 cm Länge diese Verteilung nicht berücksichtigt werden konnte, sind alle Magnetostriktionswerte zu klein angegeben. Aus der Magnetostriktionskurve über J (Fig. 2) kann die Steilheit im Remanenzpunkt abgelesen werden, sie beträgt $0{,}83 \cdot 10^{-7}$ cm/J-Einheit, während M. Kersten bzw. R. Becker (ebenda) sie theoretisch zu $1{,}1 \cdot 10^{-7}$ berechnet. Bei Berücksichtigung des oben erwähnten Verteilungsfehlers ergibt sich also eine gute Übereinstimmung.

Herrn Dr. G. Masing verdanke ich wertvolle Ratschläge bei der Einrichtung der Apparatur, ebenso Herrn Dr. O. v. Auwers, der die Anregung zu dieser Untersuchung gab, und in dessen Laboratorium sie auch ausgeführt wurde.

Berlin-Siemensstadt, Forschungslaboratorium des Siemenskonzerns, im April 1932.

Zur Theorie der Kopplungsbreite.

Von **V. Weisskopf**, zurzeit in Charkow.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Mai 1932.)

Ergänzungen und Verbesserungen zu einer früheren Arbeit des Verfassers[1]).

In einer eben erschienenen Arbeit des Verfassers[2]) wurde gezeigt, daß die spezifische stark verbreiternde Wirkung, die gleichartige Atome auf ihre Absorptionslinie ausüben, nicht einer Kopplung der Schwingungen zuzuschreiben ist, sondern einem durch die Resonanz stark vergrößerten Wirkungsquerschnitt für die Stoßdämpfung. Der Wirkungsradius ϱ (die Distanz der Atomzentren während des Stoßes) ergab sich zu

$$\varrho \sim \sqrt{\frac{2K}{\bar{v}}} \qquad K = \frac{1}{4}\frac{e^2}{m\omega_0} f, \tag{1}$$

wobei $\bar{v}$ die mittlere Relativgeschwindigkeit der Gasatome, ω_0 ihre Eigenfrequenz, f den zu dem betreffenden Übergang gehörigen f-Wert bedeutet[2]). Die durch diesen Radius hervorgerufene Halbwertsbreite ist durch

$$\delta = \pi \varrho^2 \bar{v} N = \frac{\pi}{2}\frac{e^2}{m\omega_0} f N \tag{2}$$

gegeben, wobei m die Anzahl der Atome pro Kubikzentimeter ist. Wie man sieht, fällt die Geschwindigkeit heraus, die Breite wird temperaturunabhängig. Dies gilt nur in solchen Temperaturbereichen, für die (1) noch richtig ist, was so lange der Fall ist, als ϱ klein gegen die freie Weglänge ist. *Die durch die Dipolwirkung allein hervorgerufene Stoßdämpfung gleichartiger Atome hängt somit nur von der Dichte und nicht von der Temperatur ab.*

Während Formel (2) für die Natrium-D_1-Linie einen mit den Beobachtungen verträglichen Wert von

$$\delta = 0{,}425 \cdot 10^{-7} N$$

liefert, wie in l. c. gezeigt wurde, erhält man für die Quecksilberresonanzlinie 2537 Å einen zu kleinen Wert. Orthmann und Pringsheim[3]) fanden, daß eine Quecksilberdampfdruckerhöhung von 0,0001 mm auf

---

[1]) V. Weisskopf, ZS. f. Phys. **75**, 287, 1932.

[2]) In der zitierten Arbeit wurde an Stelle der Relativgeschwindigkeit die Absolutgeschwindigkeit gesetzt, wodurch die Radien $\sqrt{2}$mal zu groß wurden.

[3]) W. Orthmann u. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **46**, 106, 1927.

7,3 mm dieselbe Verbreiterung hervorruft wie der Zusatz von 250 mm eines Ne—He-Gemisches. Die durch diesen Fremdgaszusatz hervorgerufene Breite läßt sich aber aus Messungen von Kunze[1]) und Zemanski[2]) zu etwa $\delta = 5 \cdot 10^9\,\mathrm{sec}^{-1}$ bestimmen, während aus (1) für $p = 7{,}3$ mm und Zimmertemperatur $\delta = 0{,}41 \cdot 10^9$ folgt. Es werden also bei Hg noch andere verbreiternde Wirkungen mitspielen müssen, was vielleicht mit der besonders geringen Dipolwechselwirkung infolge des kleinen f-Wertes zu begründen ist. Dasselbe gilt für die von Waibel[3]) gemessenen Kopplungsbreiten an höheren Gliedern der Hauptserie des Cäsiums, bei denen eine Dipolwirkung wegen $f < 10^{-4}$ überhaupt nicht in Frage kommt. Sie können daher auch nicht zur Verifizierung der Holtsmarkschen Theorie[4]) herangezogen werden, obwohl sie formal mit ihr übereinstimmen.

Durch diese Betrachtung wird auch die genaue Form der Linie, die der Verfasser aus der Lorentz-Lorenzschen Gleichung für den komplexen Brechungsindex bestimmte, wesentlich vereinfacht, was in der zitierten Arbeit übersehen wurde. Der Absorptionskoeffizient nk ist in Abhängigkeit von der Frequenz ω nach (8) in l. c.[5]) durch

$$nk = \sqrt[4]{\frac{(b-\Delta)^2+1}{\Delta^2+1}}\,\sin\frac{1}{2}\,\mathrm{artg}\,\frac{b}{\Delta(\Delta-b)+1}$$

gegeben, wobei

$$b = \frac{4\pi A}{\gamma}, \qquad A = \frac{1}{2}\,\frac{e^2 N}{\omega_0 m}\,f, \qquad \Delta = \frac{\omega-\omega_0+\dfrac{4\pi A}{3}}{\gamma}$$

ist. γ ist die Dämpfungskonstante der Atome, die aus dem Strahlungsdämpfungsanteil γ_1 und dem Stoßdämpfungsanteil $\gamma_2 = \delta$ besteht. Letzterer ist durch (2) gegeben.

Die Form der Linie ist durch den Parameter b bestimmt. Für höhere Dichten, für die $\gamma_2 \gg \gamma_1$ gilt, strebt b einem dichte- und temperaturunabhängigen Werte zu, der für alle Gase dieselbe Größe hat[6]). Es ist nämlich nach (2)

$$b = \frac{4\pi A}{\delta} \cong 4 \qquad \text{für } \gamma_2 \gg \gamma_1,$$

---

[1]) P. Kunze, Ann. d. Phys. **8**, 500, 1931.
[2]) M. W. Zemanski, Phys. Rev. **36**, 219, 1930.
[3]) F. Waibel, ZS. f. Phys. **53**, 459, 1929.
[4]) J. Holtsmark, ebenda **36**, 722, 1925.
[5]) Es befindet sich dort ein Vorzeichenfehler.
[6]) In der zitierten Arbeit wurde irrtümlicherweise eine Proportionalität zu $\sqrt{\mu/T}$ angegeben.

die daraus folgende universelle Linienform ist in der Figur wiedergegeben und tritt an Stelle von Fig. 1a und 1b in l. c. Auch hier ist die reine Stoßdämpfungsform ohne Berücksichtigung der Kopplung zum Vergleich punktiert eingetragen. Die Einheit auf der Abszissenachse ist das durch (2) gegebene Frequenzintervall.

Die Figur stellt also die Absorptionslinienform eines Gases dar, dessen Atome durch Oszillatoren ersetzt sind. Die universelle Gültigkeit dieser

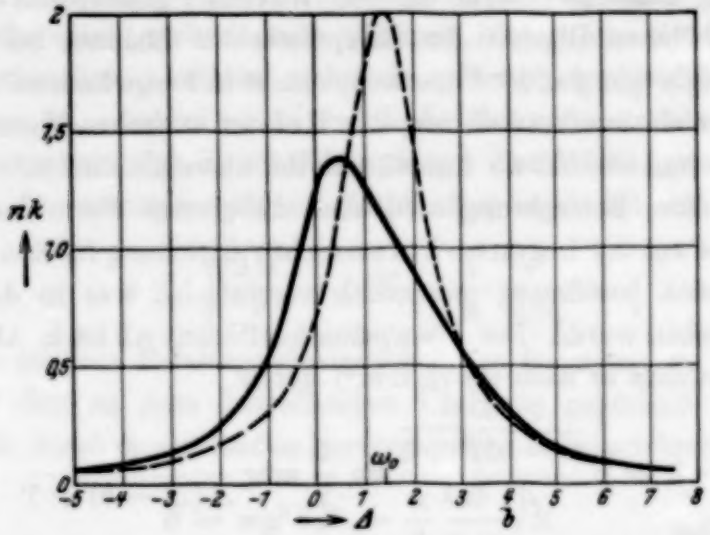


Fig. 1.

Linienform ist daher nur so lange richtig, als nur Dipolwechselwirkungen in Betracht kommen. Treten noch andere dämpfende Wirkungen hinzu, wie es bei Hg und Cs wohl angenommen werden muß, so kann der b-Wert höchstens verkleinert werden, wodurch die Abweichung von der reinen Dispersionsverteilung durch die Kopplung noch geringer wird.

Charkow, Ukrainisches Physiko-Technisches Institut.

Über das plastische Grenzverhalten des unter Wasser zugbeanspruchten natürlichen Steinsalzes.

Von **Luigi Piatti** in Pavia.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1932.)

Es wird über einen Fall berichtet, bei dem ein unter Wasser mittels gleichförmiger Ablösung verdünntes Steinsalzstäbchen sich gegenüber einer reinen Zugbeanspruchung als ganz ausziehbar verhalten hat.

A. Smekal[1]) und U. Heine[2]) haben bemerkt, daß das plastische Verhalten des unter Wasser beanspruchten Steinsalzes in hohem Maße von den Versuchsumständen und Zufälligkeiten der Ablösung abhängig sein muß. Die Versuche von E. Rexer[3]) und G. Sperling[4]) haben dann gezeigt, daß, wenn man den Querschnitt des abgelösten Stäbchens gleichförmiger und die Ablöseform symmetrischer macht, man größere Verlängerungen und höhere Zerreißfestigkeiten erhält.

Nun ist es mir gelungen, mittels anderswo[5]) eingehend beschriebener Versuchseinrichtungen, durch Ablösung, sehr dünne Kristallnadeln zu erzeugen, deren Querschnitte über eine Länge von 2 und auch 3 cm beinahe gleichförmig waren. Ihre Achse fiel bis zum Augenblick des Zerreißens mit der Wirkungsrichtung der Zugkraft genau zusammen. Das wurde durch die Wechselbewegung des Wasserspiegels auf und ab längs des abzulösenden Kristalls erhalten.

Fig. 1.

Die Fig. 1, welche die Norm der Fälle darstellt, gibt eine Vorstellung von den Ergebnissen. Die so erhaltene Ablöseform konnte eine Verteilung der Spannung sichern, die in unvergleichbarer Weise gleichförmiger ist als die in den vorigen Versuchen erhaltene.

Als Folge dieser experimentellen Bedingungen — noch mehr als wegen der Art des benutzten Materials[6]) — erhielt ich in einigen Fällen sehr hohe Zerreißfestigkeiten. Bei 100 zerrissenen Proben war die mittlere Zerreiß-

[1]) A. Smekal, Phys. ZS. **32**, 187, 1931.
[2]) U. Heine, ZS. f. Phys. **68**, 591, 1931.
[3]) E. Rexer, ebenda **72**, 613, 1931.
[4]) G. Sperling, ebenda **74**, 476, 1932.
[5]) L. Piatti, Cim. **9**, 85, 1932.
[6]) Das Steinsalz stammte vom italienischen Fundort Lungro in Kalabrien.

festigkeit 9120 g/mm². Bei einigen Proben zeigte sie sich aber höher, und zwar lag sie bei fünf Proben zwischen 15000 und 20000 g/mm², bei zwei Proben zwischen 20000 und 25000 g/mm², bei anderen zwei zwischen 35000 und 45000 g/mm².

Fig. 2.

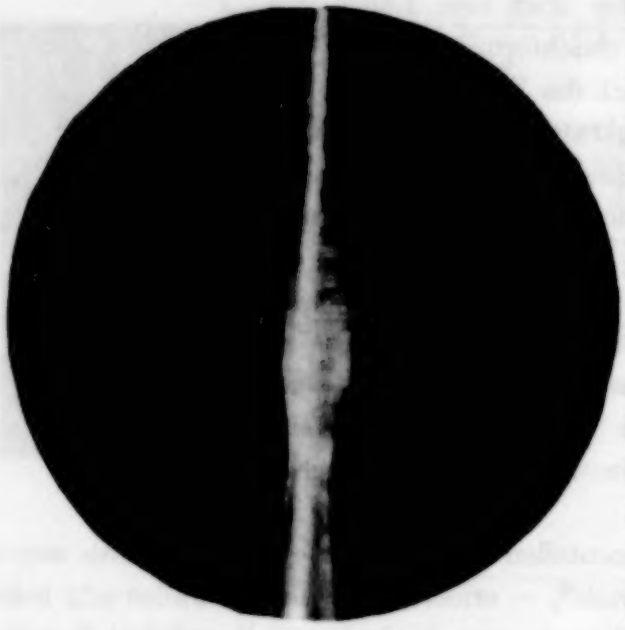


Fig. 3.

Der Maximalwert der Festigkeit für diese regelmäßig zerrissenen Proben war genau 44640 g/mm²; die maximale prozentuale Verlängerung betrug 32%; die maximale absolute Verlängerung überschritt 5,5 mm. Es kann über die Genauigkeit der erhaltenen Werte kein Zweifel bestehen, weil die experimentelle Vorrichtung beim Zerreißen der Proben beide Enden augenblicklich und automatisch aus dem Wasser emportauchen ließ. Sie wurden sogleich getrocknet. Die Übereinstimmung der über die beiden Enden gemessenen Flächeninhalte des Zerreiß-Querschnittes lieferte die sicherste Gewähr dafür, daß nach geschehener Trennung derselben keine Fehlerursache sie zu verändern vermocht hätte.

Es hat sich aber ein viel interessanterer Fall gezeigt, bei dem ein Steinsalzstäbchen sich als ganz ausziehbar verhalten hat. Unmittelbar nach Beginn der plastischen Verformung dieser Probe sah man, daß der Kristall mit außerordentlicher Geschwindigkeit floß. Als das Zerreißen eintrat, nahm man sogleich wahr, daß die Verdünnung beider Enden ungewöhnlich groß war. Deshalb wurden sie

mit der größten Vorsicht getrocknet; nachher maß man den Zerreißquerschnitt. Die Zerreißfläche hatte die Form eines rechteckigen, gleichschenkligen Dreiecks mit scharfem Umriß (die Probe hatte anfangs einen beinahe quadratförmigen Querschnitt), er schien stark zur Stabachse geneigt und näherte sich der Lage einer Oktaederebene. Der Flächeninhalt war 0,000440 mm^2; da die Last 300 g betrug, so war die Zerreißfestigkeit über 680000 g/mm^2 groß.

Es ist nun wohl möglich, daß das sehr geringe Fortschreiten im Ablösungsprozeß in den wenigen zur Trocknung mit Alkohol-Äther notwendigen Augenblicken eine relative Veränderung des Querschnitts verursachen kann, die bei schon sehr kleinen linearen Dimensionen nicht mehr vernachlässigt werden darf; aber in unserem Falle ist die Größenordnung des gefundenen Wertes unbestreitbar.

Die Fig. 2 stellt die Spitze des unteren Endes 58fach vergrößert, und die Fig. 3 die Strecke der Probe unmittelbar unterhalb der genannten Spitze (78fach vergrößert) dar.

Wie soll man nun dies Ergebnis deuten? Stellt der gefundene Wert von 680000 g/mm^2 tatsächlich die Zerreißfestigkeit dar? Meines Erachtens nicht! Im fraglichen Falle hat der Ablösungsprozeß eine Zone des Kristalls, bei der die Fließfähigkeit vollkommen war, abgedeckt; diese, meine ich, hat sich wie ein vollkommen ausziehbares Metall verhalten, dessen Zerreißen durch fortschreitende Einschnürung ohne Ausbildung einer Reißfläche[1]) eintritt; nur eine örtliche Ursache im sehr dünnen Restfaden des Kristalls muß den Einschnürungsprozeß daran gehindert haben, bis zur äußersten Grenze fortzuschreiten.

Meiner Meinung nach wird durch den beschriebenen Versuch bewiesen, daß das plastische Grenzverhalten des unter Wasser zugbeanspruchten natürlichen Steinsalzes das einer vollkommenen Dehnbarkeit ist, und daß man demnach im Joffeeffekt kein Mittel zur Rechtfertigung der großen Nichtübereinstimmung zwischen der theoretischen und empirischen Zerreißfestigkeit des durch Wasser (oder durch andere Ablösungsmittel) nicht beeinflußten Steinsalzgitters erwarten darf.

Pavia, Physikalisches Institut der königlichen Universität, 31. Mai 1932.

---

[1]) M. Polanyi, Die Naturwissensch. **16**, 285, 1928.

Über eine quantitative Untersuchung der Absorptionsspektren von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff.

Von **Arun. K. Datta** in Allahabad (Indien).

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1932.)

Die Absorptionsspektren der Halogenwasserstoffe haben in älteren und neueren Zeiten von verschiedenen Seiten beträchtliche Beachtung erfahren[1]). Es fand sich, daß sie keine Bandenabsorption, sondern nur eine kontinuierliche Absorption aufweisen, die sich von einer Grenze nach kürzeren Wellenlängen zu fortsetzt. Franck[2]) hat den Versuch gemacht, diese kontinuierliche Absorption durch die Anwendung seiner wohlbekannten Theorie[3]) der photochemischen Zersetzung der Alkalihalogenide auf diesen Fall zu erklären. Bekanntlich ist bei den Alkalihalogeniden die Energie, die der langwelligen Grenze entspricht, durch die Gleichung

$$NaCl + h\nu = Na + Cl \tag{1}$$

gegeben, worin $h\nu$ thermochemisch aus der Beziehung

$$Nh\nu = Q + \tfrac{1}{2} D_{Cl_2} + S_{Na} - S_{NaCl} \tag{2}$$

erhalten werden kann. In dieser Gleichung ist

Q = Bildungswärme des NaCl aus festem Na und gasförmigem Chlor,
D_{Cl_2} = Dissoziationswärme des Cl_2,
S_{Na} = Sublimationswärme des Na,
S_{NaCl} = Sublimationswärme des NaCl,
N = Avogadro-Loschmidtsche Zahl.

Ließen sich die Absorptionsspektren der Halogenwasserstoffe auf die gleiche Weise erklären, so würde die Energie, die der langwelligen Grenze entspricht, durch die Beziehung gegeben sein:

$$Nh\nu = Q + \tfrac{1}{2} D_{Halogen} + \tfrac{1}{2} D_{H_2}, \tag{3}$$

wo D die Dissoziationswärme und Q die Bildungswärme der betreffenden Substanzen bedeuten. Die folgende Tabelle 1 zeigt den Vergleich dieser Formel mit den Versuchsergebnissen von Tingey und Gerke und von Leifson[4]).

---

[1]) A. Coehn u. K. Stückardt, ZS. f. phys. Chem. **91**, 722, 1916; S. W. Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73, 1926; H. C. Tingey u. R. H. Gerke, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1838, 1926; K. F. Bonhoeffer u. W. Steiner, ZS. f. phys. Chem. **122**, 287, 1926.

[2]) J. Franck u. H. Kuhn ZS. f. Phys. **43**, 164, 1927.

[3]) J. Franck, H. Kuhn u. G. Rollefson, ebenda **43**, 155, 1927.

[4]) l. c.

Tabelle 1.

Substanz	λ langwellige Absorptionskante Å	E Energie, die der langwelligen Kante entspricht kcal	Q Dissoziationsenergie in normale Atome kcal
HCl	2350	122	103,5
HBr	2640	108	87,8
HJ	3320	86	71,1

Die Tabelle zeigt, daß Gleichung (3) nicht erfüllt wird. Franck[1]) fordert daher, daß die Halogenwasserstoffe keine Ionenverbindungen wie die Alkalihalogenide sind, sondern Atomverbindungen, d. h. sie bestehen im Normalzustand nicht aus H^+ und $(Halogen)^-$, sondern aus neutralem H und neutralem Halogen. Beim NaCl, das aus Na^+ und Cl^- besteht, greift das Licht das Elektron im Cl^- an und befördert es zum Na zurück. Dabei entstehen Na und Cl. Da aber bei den Halogenwasserstoffen die Beziehung (3) nicht erfüllt war, mußte die andere Annahme, daß nämlich die HCl-Moleküle aus neutralem H und neutralem Cl bestehen, untersucht werden. Franck nahm an, daß das Licht das Halogen aus dem normalen $^2P_{3/2}$-Zustand in den metastabilen Zustand $^2P_{1/2}$ überführt und dann Dissoziation verursacht. Die photochemische Gleichung würde also lauten:

$$HCl + h\nu = H + Cl\,(^2P_{1/2}). \qquad (4)$$

wo

$$N h\nu = Q + \tfrac{1}{2} D_{Cl_2} + \tfrac{1}{2} D_{H_2} + (^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2})_{Cl}.$$

In Tabelle 2 wird diese Formel mit den Versuchsergebnissen verglichen:

Tabelle 2.

Substanz	λ langwellige Absorptionskante Å	E Energie, die der langwelligen Kante entspricht kcal	Q Dissoziationsenergie in normale Atome kcal	$^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ für das Halogen	$Q + (^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2})$
HCl . .	2350	122	103,5	2,5	106,0
HBr . .	2640	108	87,8	10,5	98,3
HJ . .	3320	86	71,1	21,5	92,6

Aus diesem Vergleich schloß Franck, daß die Versuchsergebnisse mit seiner zweiten Erklärung erträglich übereinstimmen und erklärte daher die Halogenwasserstoffe als Atomverbindungen. Bei näherem Zusehen findet sich aber, daß die Übereinstimmung weit davon entfernt ist, überzeugend zu sein. Es hat sich auch herausgestellt, daß die Halogenwasserstoffe

[1]) Vgl. Anm. 2 vorige Seite.

beträchtliche elektrische Momente[1]) besitzen, sie können also nicht reine Atomverbindungen sein wie H_2 und N_2. Ferner sind die Moleküle im Gaszustand diamagnetisch[2]) und auch dies verträgt sich nicht mit dem Gedanken, daß sie Atomverbindungen darstellen, denn sowohl das H-Atom wie das Cl-Atom sind paramagnetisch mit ganz verschiedenen magnetischen Momenten, sie können also nicht durch bloße Gegenüberstellung eine diamagnetische Substanz bilden, solange die Komponenten nicht einzeln diamagnetisch sind.

Darüber hinaus aber zeigte eine kritische Untersuchung der experimentellen Arbeit von Tingey und Gerke[3]), daß sie nicht wirklich die genauen Lagen der langwelligen Kanten erhalten hatten. Diese Forscher hatten gefunden, daß die scheinbare Absorptionskante sich beträchtlich mit der Länge ihres Absorptionsgefäßes änderte, ebenso wie mit dem Gasdruck im Absorptionsrohr. Wir geben einen Teil der von ihnen gefundenen Tabelle zur Veranschaulichung dieses Punktes als Tabelle 3 wieder.

Tabelle 3. Die Absorptionskante nach Tingey und Gerke in Abhängigkeit vom Druck.

Äquivalente Länge L	Absorptionskante λ	Äquivalente Länge L	Absorptionskante λ
0,25	2270	16,5	2520
1,2	2340	21,0	2560
2,4	2380	23	2570
8	2430	45	2580
11	2480?	46	2600
12	2460	70	2800?
13,5	2480	90	2630

In dieser Tabelle bedeutet die äquivalente Länge L die Länge in Zentimetern einer Gassäule von einer Atmosphäre Druck, die dem absorbierenden Gas äquivalent ist.

Es ist ganz deutlich, daß sich die Absorptionskante bei Verwendung noch größerer Drucke oder noch längerer absorbierender Gassäulen noch weiter nach der Seite langer Wellen verschieben würde. Die von Franck benutzten Kanten entsprachen einer passenden Länge von 100 cm und dem Druck von einer Atmosphäre des absorbierenden Gases. Es ist aber überflüssig, darauf hinzuweisen, daß eine solche Wahl ganz willkürlich ist. Da die Grenze sich mit dem Druck beträchtlich verschiebt, erfordert dieser Punkt eine sorgfältige neuerliche Untersuchung. Das haben vor kurzem

[1]) P. Debye, Polare Molekeln.
[2]) J. Koenigsberger, Wied. Ann. **66**, 698, 1898; Ann. d. Phys. **6**, 506, 1901.
[3]) l. c.

Rollefson und Booher[1]) unternommen, die die Gassäule auf 175 cm verlängerten und den Druck zwischen 1 at und 8,5 at variierten. Sie fanden, daß sich die scheinbare Absorptionskante für gasförmige Jodwasserstoffsäure nach $\lambda = 3550$ Å verschob. Die scheinbare Kante, die diese Forscher erhielten, ist also um 330 Å gegen die Kante verschoben, die Tingey und Gerke erhalten hatten, aber selbst dieses Vorgehen läßt sich nicht als befriedigend ansprechen. Ein höherer Druck verschiebt die Kante möglicherweise noch weiter. Ein anderer und wissenschaftlich korrekterer Weg muß eingeschlagen werden, um in solchen Fällen die wahre Kante zu ermitteln.

Angenommen, daß die Menge des absorbierten Lichtes von der Anzahl der durchstrahlten Moleküle abhängt. Dann gilt

$$dI = -I\alpha c\,dx,$$

wo c = Konzentration des Gases (Zahl der Mole pro Kubikzentimeter) und α = Extinktionskoeffizient. Dann ist

$$I = I_0\, e^{-\alpha c x}$$

oder

$$\alpha = \frac{1}{c\,x} \ln \frac{I}{I_0}.$$

Das ist das bekannte Beersche Gesetz. Unsere Aufgabe ist nun, die Werte für den Extinktionskoeffizienten α für verschiedene Wellenlängen zu finden und aus ihnen die Wellenlänge zu bestimmen, für die α verschwindet. Offenbar liefert das die richtige Lage der langwelligen Kante.

Versuchsanordnung. Die Absorption wurde in einem Rohr aus Pyrexglas untersucht, das 1 m lang war und einen Durchmesser von 2,5 cm besaß. Es war an beiden Enden durch planparallele Platten aus durchsichtigem Quarz verschlossen und trug die beiden Hähne *A* und *B*. *A* wurde benutzt, um das Rohr mit dem Gase zu füllen; *B* trug ein T-Stück, das einerseits mit einer Pumpe und andererseits mit einem Quecksilbermanometer verbunden war. Nachdem vollständig evakuiert worden war, wurde *A* geöffnet und das Rohr bei Atmosphärendruck mit dem Gase gefüllt, worauf der Hahn geschlossen wurde. Als kontinuierliche Lichtquelle diente ein Wasserstoffrohr nach Bay und Steiner[2]). Es wurde mit einem 2 Kilowatt-Umformer betrieben und lieferte ein völlig kontinuierliches Spektrum von

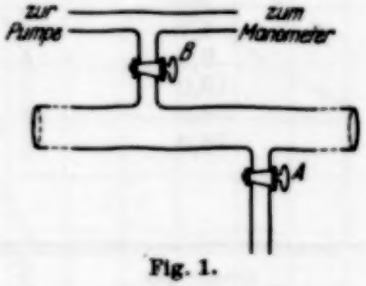


Fig. 1.

[1]) G. Rollefson u. J. H. Booher, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 1728, 1931.
[2]) Z. Bay u. W. Steiner, ZS. f. Phys. **59**, 48, 1930.

Rot bis ins äußerste Ultraviolett. Als Spektrograph wurde die Quarztype E_2 verwendet. Die gesamte Länge des Spektrums betrug zwischen 6000 und 2100 Å fast 10 cm.

Es wurde eine Reihe von Absorptionsspektren bei den Drucken 76; 38; 19; 9,5; 4,75 und 2,38 cm Hg aufgenommen. Zu diesem Zweck wurde das Gas so lange abgepumpt, bis der vom Manometer angezeigte Druck den verlangten Wert erreicht hatte. Belichtungszeiten und Betriebsbedingungen der Röhre wurden konstant gehalten. Auch wurde ein Spektrum der Strahlenquelle durch das leere Rohr hindurch aufgenommen.

Bei verschiedenen Wellenlängen wurden die Intensitäten der Spektren mit einem Zeissschen Mikrophotometer, das dem Patna College gehört, ausgemessen, und ich benutze diese Gelegenheit, Herrn Prof. A. T. Mukherjee, dem Direktor des Laboratoriums, meinen besten Dank dafür auszusprechen, daß er mir die Benutzung dieses Apparats freundlichst gestattet hat. Das Durchlässigkeitsverhältnis für jeden Druck bei einer gegebenen Wellenlänge wurde als das Ordinatenverhältnis von durchgelassenem Spektrum zum Spektrum der Strahlenquelle (durch die leere Röhre) für jede Wellenlänge ermittelt. Der durchgelassene Prozentsatz ist für eine Reihe von Wellenlängen in Tabelle 4 für HBr und in Tabelle 5 für HJ zusammengestellt.

Tabelle 4. HBr.

Druck des absorbierenden Gases cm Hg	Durchgelassener Teil der Strahlung in Prozenten bei den Wellenlängen λ					
	2492	2545	2618	2690	2766	2883
0	100	100	100	100	100	100
2,3	32,6	82,0	85,0	95,0	98,1	99,1
4,7	10,4	53,7	66,2	86,2	95,6	97,5
9,5	—	22,2	47,5	76,4	89,6	94,5
19,0	—	4,75	22,5	58,8	80,0	91,2
38,0	—	—	6,2	32,5	66,2	81,2
76,0	—	—	—	8,5	48,7	70,0

Tabelle 5. HJ.

Druck des absorbierenden Gases cm Hg	Durchgelassener Teil der Strahlung in Prozenten bei den Wellenlängen λ					
	3036	3100	3169	3247	3338	3600
0	100	100	100	100	100	100
2,3	76,2	80,0	94,1	98,4	98,6	99,5
4,7	54,4	67,5	90,0	96,6	97,5	98,8
9,5	14,1	51,9	75,0	91,2	94,7	97,8
19	—	26,4	57,5	85,1	90,0	96,2
38	—	—	—	68,1	78,9	93,0
76	—	—	—	45,0	56,2	86,6

Für jede der herausgegriffenen Wellenlängen wurde eine Kurve konstruiert, für die der durchgelassene Prozentsatz als Ordinate gegen den Druck als Abszisse aufgetragen ist. Aus diesen, in den Fig. 2 und 3 wiedergegebenen Kurven wurden die Werte der Extinktionskoeffizienten durch Benutzung der Beziehung

$$\alpha = -dI/Idp$$

erhalten.

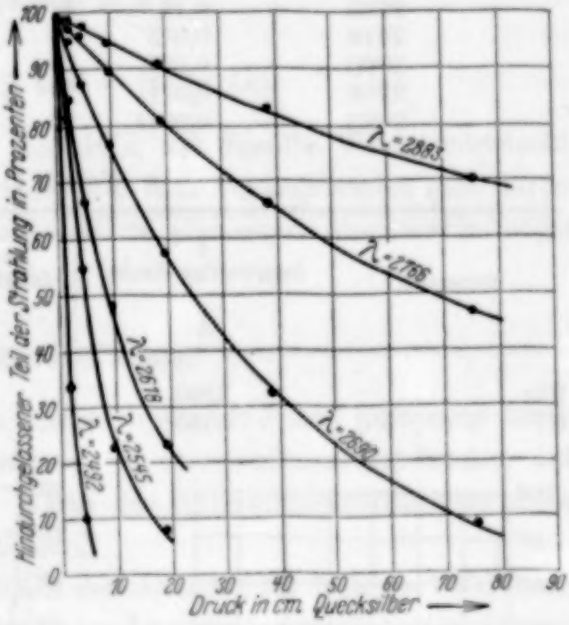


Fig. 2. HBr.

Es ergab sich, daß α längs des ganzen Kurvenverlaufs für jede Wellenlänge sehr angenähert konstant war. Das beweist, daß in diesen Fällen das Beersche Gesetz gilt. Für jede Wellenlänge wurde der in Tabelle 6 gegebene Mittelwert für α errechnet, und es wurden zwei weitere Kurven konstruiert, in denen jetzt α als Ordinate gegen die Wellenlängen als Abszissen aufgetragen ist (vgl. Fig. 4 und 5).

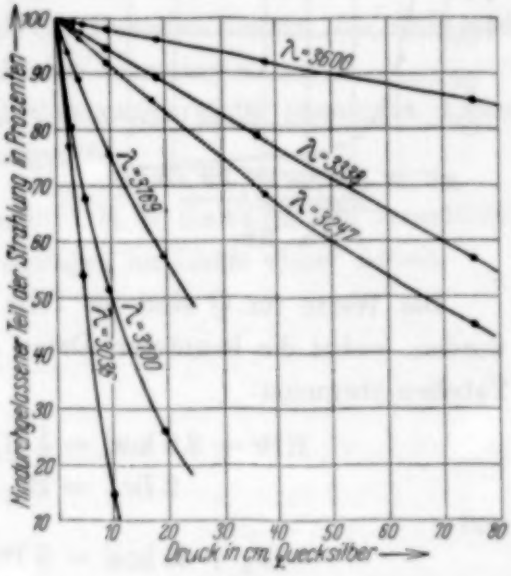


Fig. 3. HJ.

Diese Kurven schneiden die x-Achse bei den Wellenlängen $\lambda = 3260$ Å für HBr, und bei $\lambda = 4040$ Å für HJ, was aus den Fig. 4 und 5 hervorgeht.

Diese Wellenlängen bezeichnen also den Absorptionsbeginn für HBr und HJ. Man sieht nun deutlich aus der Tabelle 7, daß die dieser langwelligen Kante entsprechende Energie genau die Dissoziationsenergie des HBr- und HJ-Moleküls in normale Atome darstellt, genau, wie Franck es in Übereinstimmung mit Gleichung (3) für die Alkalihalogenide gefunden hat.

Tabelle 6.

Wellenlänge λ	α für HBr	Wellenlänge λ	α für HJ
2492	0,44	3036	0,15
2545	0,16	3100	0,083
2618	0,075	3169	0,028
2690	0,027	3247	0,013
2766	0,011	3338	0,0086
2883	0,0047	3600	0,0045

Tabelle 7.

Substanz	λ langwellige Kante Å	E Energie, die der langwelligen Kante entspricht kcal	Q Dissoziationsenergie in normale Atome kcal
HBr	3260	87,7	87,8
HJ	4040	70,8	71,1

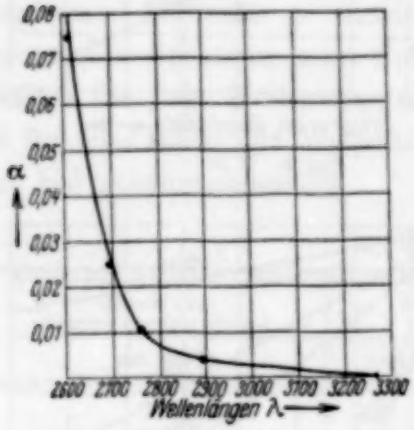


Fig. 4. HBr.

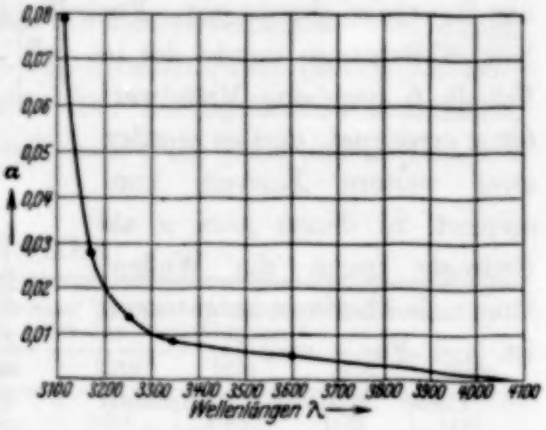


Fig. 5. HJ.

Die Werte für Q sind für HBr und HJ folgendermaßen berechnet worden, wobei die benutzten Daten aus den Landolt-Börnsteinschen Tabellen stammen:

$$\mathrm{HBr} + 8{,}5\ \mathrm{kcal} = \tfrac{1}{2}\,\mathrm{H_2} + \mathrm{Br_{fl}},$$
$$2\,\mathrm{Br_{fl}} = \mathrm{Br_2} - 7{,}7\ \mathrm{kcal},$$

und

$$\mathrm{Br_2} + 46\ \mathrm{kcal} = 2\,\mathrm{Br},$$
$$\mathrm{H_2} + 105\ \mathrm{kcal} = 2\,\mathrm{H};$$

also gilt:

$$\mathrm{HBr} + 8{,}5\ \mathrm{kcal} = \tfrac{1}{2}\,(\mathrm{H_2}) + (\mathrm{Br}) - 26{,}8\ \mathrm{kcal}$$
$$= \mathrm{H} - 52{,}5\ \mathrm{kcal} + (\mathrm{Br}) - 26{,}8\ \mathrm{kcal},$$

daher ist

$$\mathrm{HBr} + 87{,}8\ \mathrm{kcal} = \mathrm{H} + \mathrm{Br}.$$

Ebenso gilt

$$HJ - 6{,}04\ \text{kcal} = \tfrac{1}{2}\,H_2 + [J],$$
$$2[J] + 15{,}1\ \text{kcal} = (J_2),$$
$$J_2 + 34{,}4\ \text{kcal} = 2\,J,$$

also

$$HJ + 71{,}1\ \text{kcal} = (H) + (J).$$

Es ist sehr wahrscheinlich, daß HCl, auf dieselbe Weise untersucht, ein ähnliches Ergebnis liefern würde. Aus dem Vorangehenden geht darum klar hervor, daß die Halogenwasserstoffe ebensogut Ionenverbindungen darstellen wie die Alkalihalogenide.

Zusammenfassung.

1. Die Absorptionsspektren von HBr und HJ sind aufs neue untersucht worden. Es wurden Spektren bei verschiedenen Gasdrucken aufgenommen und aus ihnen die Werte des Extinktionskoeffizienten α für verschiedene Wellenlängen bestimmt.

2. Die Extinktionskoeffizienten verschwinden für HBr bei 3260 Å und für HJ bei 4040 Å und liefern die genaue Lage der langwelligen Absorptionskanten. Diese entsprechen den Energien 87,7 bzw. 70,8 kcal. Die so erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit den Energien überein, die nötig sind, um die Moleküle in zwei normale Atome zu zerlegen.

3. Es wird gezeigt, daß die Halogenwasserstoffe ebensogut Ionenverbindungen sind wie die Alkalihalogenide.

Mein bester Dank gebührt Herrn Prof. M. N. Saha für sein freundliches Interesse und seine wertvollen Anregungen im Laufe dieser Arbeit.

Quarz-Doppel-Monochromator und Vario-Illuminator [1]) mit Spiegeln (statt Linsen) für das Gebiet von 0,2 bis 3 mμ.

Von **Carl Leiss** in Berlin-Steglitz.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Juni 1932.)

Die Mitteilung behandelt einen neuartigen Quarz-Doppel-Monochromator usw., bei dem die Linsen durch Spiegel mit sehr hohem Reflexionsvermögen im Ultraviolett ersetzt sind, so daß also irgendwelche Fokussierungen für die verschiedenen Wellenlängen nicht mehr erforderlich sind.

Bei verschiedenen in dieser Zeitschrift von mir beschriebenen Quarz-Einzel- und Quarz-Doppel-Monochromatoren kamen Quarzlinsen zur Anwendung, die — da es einfache Linsen (Chromate) waren — durch geeignete Mechanismen für die verschiedenen Wellenlängen fokussiert werden müssen. Achromate für das ultraviolette und das ultrarote Gebiet von der erforderlichen Größe können aus den bekannten Gründen nicht angefertigt werden, und sie würden auch — selbst wenn genügend Material vorhanden wäre — für das umfangreiche Gebiet doch nicht vollkommen achromatisiert werden können. Es bleibt also nichts anderes übrig, als entweder einfache Linsen oder Spiegel anzuwenden. Letztere kamen aber bisher für das kurzwellige Gebiet deshalb nicht in Frage, weil diejenigen Spiegel, die zur Verfügung standen, entweder ein zu geringes Reflexionsvermögen hatten oder nicht genügend haltbar waren, wie z. B. das Magnalium von Mach. Erst die neuen Hochheimschen Spiegel ermöglichen es, auch im kurzwelligen Gebiet an Stelle der Linsen nunmehr Spiegel anzuwenden, denn die neuen Hochheimschen Spiegel haben bei 0,250 mμ noch ein Reflexionsvermögen von ungefähr 80%.

Gegenüber den Linsen haben die Spiegel den Vorzug, daß bei ihnen die *Bildebene für alle Wellenlängen die gleiche bleibt*, also ein Verschieben — wie bei den Linsen — zur Einstellung auf die verschiedenen Wellenlängen nicht nötig ist.

Die Anwendung von Spiegeln gestattet nun aber auch, eine nützliche Anregung zu realisieren, die mir vor Jahren schon Herr Professor Dr. W. Friedrich vom Berliner Institut für Strahlenforschung gab [2]).

---

[1]) Walther Friedrich u. Hans Schreiber, Die methodischen Grundlagen bei Arbeiten mit spektral zerlegtem Licht. Leipzig, Georg Thieme, 1931.

[2]) Nicht verfehlen möchte ich, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. O. Schönrock von der Phys.-Techn. Reichsanstalt nochmals für sein Interesse zu danken, welches er mir durch seinen freundlichen Rat bei dem konstruktiven Aufbau dieses Apparates entgegenbrachte.

Hiernach sollte der zweite Teil des Doppel-Monochromators — der sogenannte Hauptzerleger — dazu dienen, das vom ersten Monochromator — dem Vorzerleger — entworfene Spektrum durch den Hauptzerleger in „Weiß" zu verwandeln, unter Ausblendung beliebiger oder willkürlicher Teile des Spektrums. Die so ausgeblendeten Gebiete fehlen dann in dem in dem Austrittsspalt wieder zu „Weiß" vereinigten Spektrum und man kann auf diese Weise das aus dem Austrittsspalt austretende „weiße Licht" beliebig innerhalb des Gebiets von 0,2 bis 3 mμ variieren.

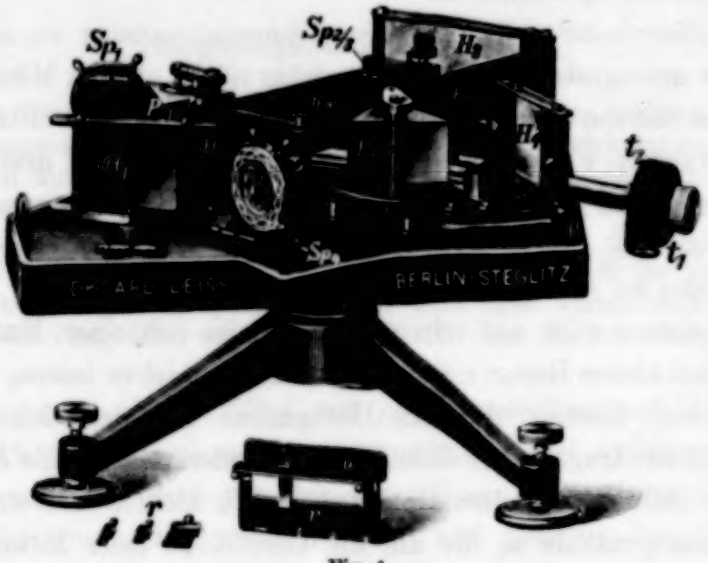


Fig. 1.
Quarz-Doppel-Monochromator mit Spiegeln (statt Linsen) für das Gebiet von 0,2 bis 3 mμ.

Beschreibung des Apparats. Sp_1 ist der symmetrische Eintrittsspalt. Von hier fallen die Strahlen auf den Hohlspiegel H_1, werden von diesem parallel gemacht und gelangen nach ihrer Zerlegung im Quarz-*Cornu*-Prisma P_1 auf den zweiten Hohlspiegel H_2. Dieser entwirft in seiner Bildebene — also dort, wo sich der symmetrische Mittelspalt $Sp_{2/3}$ befindet — das Spektrum. Der Mittelspalt $Sp_{2/3}$ kann nun durch einen Schraubmechanismus senkrecht zur Strahlenrichtung meßbar verschoben werden. — Vom Mittelspalt $Sp_{2/3}$ gelangen die Strahlen divergierend auf den dritten Hohlspiegel H_3, gehen als parallele Strahlen durch das zweite Quarzprisma P_2, werden in diesem zum zweitenmal zerlegt und fallen sodann auf den vierten Hohlspiegel H_4, der sie im symmetrischen Austrittsspalt Sp_4 vereinigt.

Der Hohlspiegel H_1 hat bei $f = 250$ mm eine Höhe von 55 mm, die drei Hohlspiegel H_2 bis H_4 haben eine Brennweite von 200 mm, also ein Öffnungsverhältnis von 1 : 4,5. Alle vier Spiegel haben abweichend von

der sonst üblichen runden Form eine viereckige Form und mit Rücksicht auf den Strahlenverlauf eine verschiedene Länge.

Die *Länge des Spektrums* in der gemeinsamen Bildebene beträgt von ungefähr 0,2 bis 3,0 mμ = 50 mm und von 0,214 bis 0,480 mμ = ungefähr 35 mm.

Zum Verschieben des Mittelspalts dient eine Mikrometerschraube von 1 mm Ganghöhe, deren Trommel t_1 in 100 Teile geteilt ist. Die vollen Schraubenumdrehungen sind durch automatische Übertragung auf einer zweiten Trommel t_2 abzulesen.

Vario-Illuminator. Um den Doppelmonochromator zu einem Vario-Illuminator umzugestalten, ist weiter nichts nötig, als den Mittelspalt $Sp_{2/3}$ zu entfernen und ihn durch den Metallrahmen v zu ersetzen. Mittelspalt $Sp_{2/3}$ und Metallrahmen v setzen sich stets genau orientiert auf drei Punkte auf und werden durch eine Schraube festgehalten; beim gegenseitigen Auswechseln von $Sp_{2/3}$ und v ist also weiter nichts zu tun, als die betreffende Halteschraube zu lösen.

Der Rahmen v ist auf seiner oberen Seite mit einer Nute versehen, in welche sich kleine Reiter r einsetzen und verschieben lassen, die Blenden aus schwarzem Karton, dünnem Hartgummi und dergleichen von verschiedener Breite tragen. Mit diesen Reiterblenden r erfolgt die Ausblendung bestimmter Gebiete aus dem Spektrum. Die kleinen Reiter bestreichen eine Wellenlängenskale w, die auf die Oberfläche einer Metallplatte aufgetragen ist. Durch diese Teilung ist man immer darüber orientiert, welche Teile aus dem Spektrum ausgeblendet sind.

Zur Vermeidung von störendem Licht befinden sich zwischen den beiden Monochromatorhälften zwei schwarze Stoffwände b_1 und b_2, die durch je eine Spiralfeder gespannt bleiben.

Zu A. Güntherschulze: Elektronen, Protonen und der sogenannte Elektromagnetismus.

Von **Emil Klein** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 25. Juni 1932.)

Die Theorie Güntherschulzes unterscheidet sich von anderen auf diesem Gebiet vorliegenden in der Voraussage betreffs der Kraftwirkung von Kathodenstrahlteilchen aufeinander und der von Strömen auf ruhende elektrische Ladungen. Die Entscheidung zwischen den verschiedenen Theorien kann nur auf Grund des experimentellen Befundes getroffen werden, doch scheint es unmöglich, auf Grund direkter Messungen zu einer Aussage über das Vorhandensein dieser Kraftwirkungen zu gelangen. Es wird eine Versuchsanordnung vorgeschlagen, die verspricht, wenigstens qualitativ eine Entscheidung zu bringen.

In der unter obigem Titel vor kurzem erschienenen Abhandlung[1]) versucht Güntherschulze, die magnetischen und elektromagnetischen Erscheinungen einheitlich von der Vorstellung einer atomistischen Elektrizität (Elektronen, Protonen, negative und positive Ionen) ausgehend darzustellen, indem er mit Recht darauf hinweist, daß tatsächlich nur diese die Bausteine der gesamten Körperwelt darstellt. Was seine Feststellung anbetrifft, daß bisher noch kein derartiger Versuch gemacht worden ist, so ist hier zu bemerken, daß Weber schon 1848[2]) die Coulombschen Kräfte nach der Richtung hin erweiterte, daß rein aus der Wirkung der elektrischen Ladungen aufeinander die magnetischen und elektromagnetischen Erscheinungen ableitbar werden. Wenn auch die Webersche Theorie natürlich nicht für eine atomistische Elektrizität aufgestellt wurde, sondern von der damals noch anerkannten dualistischen Vorstellung ausgehend annahm, daß sich bei der Elektrizitätsleitung die zwei verschiedenen Elektrizitäten in entgegengesetzter Richtung im Leiter bewegten, führte Clausius[3]) die Theorie so durch, daß sie auch für die unitarische Vorstellung geeignet wurde; die Gründe für die Clausiussche Abänderung der Weberschen Theorie sind jedenfalls andere, auf die ich noch zurückkommen werde.

---

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **74**, 692, 1932.
[2]) W. Weber, Pogg. Ann. **72**, 193, 1848.
[3]) R. Clausius, Journ. f. Math. **82**, 57, 1877.

Wiechert[1]) zeigte dann zuletzt, daß auch die Lorentzsche Elektronentheorie zu einem gleichen Ausdruck für die elektrodynamischen Kräfte führt wie die Clausiussche Theorie.

Diese historische Feststellung soll nicht den Wert der Arbeit von Güntherschulze herabsetzen, denn sie geht einen durchaus anderen originellen Weg als die zitierten, sondern sie ist deswegen wichtig, weil man sie daraufhin mit den Vorgängerinnen vergleichen kann, untersuchen, inwieweit sie geeigneter ist, das gestellte Problem zu lösen, und vor allen Dingen feststellen, zu welchen verschiedenen experimentellen Voraussagen sie führt, wodurch wenigstens theoretisch die Möglichkeit einer Nachprüfung der Theorien an Hand der Erfahrung gegeben wäre.

Weber geht davon aus, daß zwei elektrische Teilchen, die sich *relativ* zueinander bewegen, aufeinander die Kraft

$$P = \frac{e_1 \cdot e_2 \cdot c^2}{r^2}\left(1 + \frac{r \cdot \ddot{r}}{c^2} + \frac{\dot{r}^2}{2c^2}\right)$$

ausüben und leitet hieraus die elektromagnetischen Kraftwirkungen ab. Es muß nun gesagt werden, daß diese Theorie versagt, wenn die Elektrizitätsleitung, wie man heute annimmt, in einer Bewegung nur der Elektronen besteht, denn dann würden zwei gleichstarke Ströme in Leitern aus dem gleichen Material (in denen also gleichviele Elektronen sich mit gleicher Geschwindigkeit bewegen, also relativ zueinander in Ruhe wären) keine Kraftwirkung aufeinander ausüben. Diesen möglichen Einwand gegen die Webersche Theorie löst Güntherschulze ohne es zu wollen, durch seine neue Vorstellung, daß nicht die bewegten Elektronen in den beiden Leitern aufeinander wirken, sondern die Elektronen des einen Leiters auf die positiven Ionen des anderen Leiters, relativ zu denen sie sich ja bewegen. Daraus ergibt sich zunächst die Folgerung, die er selbst zieht, daß zwei parallele Elektronenströme gleicher Geschwindigkeit (Kathodenstrahlen) aufeinander nur elektrostatische Abstoßungskräfte ausüben. Ferner ergibt sich aus seiner Theorie, daß ein elektrischer Strom auch auf eine ruhende elektrische Ladung elektrodynamische Kräfte ausüben müßte, eine Behauptung, die als mit der Erfahrung im Widerspruch stehend bezeichnet wird[2]). Gegen die Webersche und Güntherschulzesche Theorie, die mit der *relativen* Geschwindigkeit der Elektrizitätsteilchen arbeiten, geht die

[1]) E. Wiechert, Arch. Néerland. **5**, 549, 1900.
[2]) Z. B. F. Zerner, Handb. d. Phys. Bd. XII, S. 29.

Clausiussche Theorie und ebenso die Lorentzsche Elektronentheorie von einer *absoluten* Geschwindigkeit der Teilchen in einem speziellen Bezugssystem aus, und hier ergeben sich die elektrodynamischen Kräfte als Kraftwirkungen zwischen den bewegten Elektronen, was also mit der allgemein üblichen Formulierung, daß „gleichgerichtete Ströme sich anziehen", übereinstimmt. Aus dieser Theorie ergibt sich auch eine elektrodynamische Kraftwirkung zweier Kathodenstrahlen aufeinander und keine Kraftwirkung eines Stromes auf eine ruhende elektrostatische Ladung, welch letzteres auch der eigentliche Grund dafür war, daß Clausius das absolute Koordinatensystem in die Elektrodynamik einführte.

Die Entscheidung zwischen der Clausiusschen und der Güntherschulzeschen Theorie hängt also vom Ausfall dieser beiden Experimente ab. Was zunächst die Kraftwirkung bewegter Elektronen aufeinander anbetrifft, so könnte man daran denken, die Verbreiterung von Elektronenstrahlbündeln zu untersuchen, denn diese müßte verschieden ausfallen, je nachdem die Elektronen nur eine elektrostatische Abstoßung aufeinander ausüben oder sich die entgegengesetzt wirkende elektromagnetische Anziehung, wenn vorhanden, überlagert. Die Formeln für die Verbreiterung sind in einer Arbeit von E. E. Watson[1]) gegeben. Jedoch eignen sich diese Untersuchungen nicht zur Nachprüfung der fraglichen Theorien, da die Verbreiterung der Elektronenstrahlbündel, wie exakte Experimente von Knoll und Ruska[2]) zeigen, häufig bis zu hundertmal so hoch ausfällt als von der Theorie vorausgesagt, was von genannten Autoren auf die geometrische Optik der Elektronenstrahlen zurückgeführt wird. Man könnte also höchstens untersuchen, wie verschiedene Kathodenstrahlen aufeinander wirken, wenn auch hier die Nachprüfung sehr schwierig sein müßte, da die elektrostatische Abstoßung sich überlagert und der Größenordnung nach viel größer ist als die zu erwartende elektrodynamische Anziehung. Es ist also sehr fraglich, ob von dieser Richtung her eine Klärung der Frage zu erwarten ist. Nun galt es bisher als ein — fast möchte man sagen Glaubensgrundsatz der Physiker, daß ein elektrischer Strom auf ruhende Ladungen keinerlei Kraftwirkung ausübt. Jedoch muß gesagt werden, daß Messungen nach dieser Richtung noch nicht vorliegen, und wegen der außerordentlichen Kleinheit des Effektes vielleicht auch nicht zu machen sind. So berechnet Güntherschulze[3]), den ich auf diese Sachlage aufmerksam machte,

---

[1]) E. E. Watson, Phil. Mag. **3**, 849, 1927.

[2]) M. Knoll u. E. Ruska, ZS. f. techn. Phys. **12**, 389, 1931; Ann. d. Phys. (5) **12**, 607, 1932.

[3]) A. Güntherschulze in einem Schreiben an Verfasser vom 6. Juni 1932.

daß bei einem Strom von 10 Amp. in einem Kupferdraht von 1 mm^2 Querschnitt eine elektrostatische Ladung von 159 Coulomb in 1 cm Abstand vom Draht untergebracht werden müßte, um eine Kraftwirkung von nur 1 dyn zustande zu bringen. Güntherschulze behauptet konsequenterweise auch, daß eine derartige Kraftwirkung vorhanden ist, nur wegen ihrer Kleinheit bisher noch nicht beobachtet wurde und wohl auch nicht beobachtet werden wird. Es wird also auch eine direkte Nachprüfung der zu erwartenden Kraft ziemlich unmöglich sein.

Im folgenden soll nun noch eine Versuchsanordnung vorgeschlagen werden, die eine wenn auch nur indirekte Nachprüfung des Vorhandenseins einer solchen Kraft gestattet, und in der Ausführung relativ einfach ist, die ich aber mangels geeigneter experimenteller Hilfsmittel nicht auszuführen in der Lage bin: Durch eine stark verdünnte Lösung eines gefärbten Elektrolyts, dessen Farbe von den Ionen einer Art herrührt — also beispielsweise einer geeigneten Kupfersalzlösung — wird ein isolierter Draht hindurchgeführt. Schaltet man nun einen starken Gleichstrom ein, so muß derselbe beim Vorhandensein einer solchen Kraft auf die im Mittel als ruhend angenommenen Ionen je nach dem Vorzeichen derselben anziehende bzw. abstoßende Kräfte ausüben, wodurch in der Umgebung des Stromleiters eine verschieden starke Konzentration der beiden Ionenarten herbeigeführt würde; diese müßte als eine vom Draht ausgehende Abstufung der Färbung des Elektrolyts bemerkbar sein. Die genaue Durchrechnung des Effektes hängt vor allen Dingen von den Versuchsbedingungen, als da sind Stromstärke, Konzentration des Elektrolyts, Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels usw., ab, und eine formelmäßige Durchrechnung als Funktion dieser Konstanten ist nur mit sehr weitgehenden, zum Teil durchaus fragwürdigen Vernachlässigungen möglich, weswegen ich mir sie hier ersparen will. Schließlich würde eine gerade merkbare Farbänderung als qualitativer Bweis einer solchen Kraftwirkung genügen.

Bis ein solcher Beweis aber vorliegt, hat die Theorie Güntherschulzes nichts vor der Clausiusschen oder Lorentzschen Theorie voraus; rein gefühlsmäßig wird sie wohl wegen der skizzierten Folgerung bei den Physikern weniger Anklang finden als die bisherige, weil es leichter ist, eine bisher noch nicht nachgewiesene Kraftwirkung als nicht vorhanden zu betrachten, dann aber auch, weil die Vorstellung eines absoluten Koordinatensystems aus verschiedenen Gründen sehr viel für sich hat, und zuletzt, weil keine rechten Gründe vorhanden sind, die durchaus entsprechenden bisherigen Theorien zu verlassen. Recht aber hat er insofern, als die Vorstellung von der magnetischen Wirkung heute mehr als je eine Fiktion ist, da ja nur die

elektrische Materie Realität besitzt, und er hat auch damit recht, daß es fraglich ist, inwieweit diese Fiktion unsere Theorien tatsächlich vereinfacht und deswegen einen Sinn und eine Berechtigung hat. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend ist es natürlich eine lohnende Aufgabe, einmal zu versuchen, die gesamte Theorie des Magnetismus und des Elektromagnetismus unter alleiniger Benutzung der elektrischen Atome darzustellen, und bezüglich der Systematik und der Stoffanordnung zeigt die Arbeit Güntherschulzes einen gangbaren Weg. Bleibt nur noch zu entscheiden, ob die theoretischen Voraussetzungen, von denen er ausgeht, akzeptabel sind, und die Gesichtspunkte, von denen das abhängt, sollten in vorliegender Bemerkung dargelegt werden, und das Problem durch den gemachten Vorschlag vielleicht sogar seiner Lösung nähergebracht werden.

Frankfurt a. M., den 24. Juni 1932.

Bemerkungen zu der Arbeit von R. Sewig: „Lichtelektrische Zellen mit dünnschichtigen Alkalikathoden“[1]).

Von **P. Selényi** in Ujpest bei Budapest.

(Eingegangen am 2. Juni 1932.)

Im zweiten Teil seiner Arbeit befaßt sich Sewig mit der Beschreibung von Photokathoden (Diffusionskathoden) nach S. Asao und M. Suzuki[2]), welche so hergestellt werden, daß „auf die fertig formierte, monoatomare Cäsiumschicht nochmals eine dünne, vermutlich 10 bis 100 Atomlagen dicke Schicht von Silber oder Gold aufgestäubt und die Zelle einer nochmaligen Wärmebehandlung unterworfen wird“. Er versucht dann die Verwendung verschiedener anderer Metalle (Mo, Cu, Pt, W, Ni) und stellt fest, daß mit einer Nickelschicht die günstigsten Resultate zu erreichen sind.

Es sei mir gestattet, darauf hinzuweisen, daß diese Art von Photokathoden — insbesondere mit Nickel, als inaktiver Schicht — zuerst von mir angegeben und in zwei Arbeiten[3]) sowie in den bezüglichen Patentschriften der Vereinigten Glühlampen- und Elektrizitäts-A.-G.[4]) beschrieben wurde. Die naheliegende Erklärung, wonach bei diesen Photokathoden die eigentlich wirksame lichtelektrische Schicht eine auf der Zwischenschicht durch Diffusion bzw. Verdampfung entstehende monomolekulare Alkalischicht sei, wurde ebenfalls erörtert. Der Umstand, daß die inaktive Schicht auf eine monoatomare Alkalischicht — wie bei den genannten Autoren — oder auf eine kompakte Natriumschicht — wie bei mir — aufgetragen wurde, mag auf die Qualität der Zelle Einfluß haben, der physikalische Vorgang und die Wirkungsweise ist aber in beiden Fällen identisch.

Ujpest bei Budapest, den 31. Mai 1932.

---

[1]) R. Sewig, ZS. f. Phys. **76**, 91, 1932.

[2]) S. Asao u. M. Suzuki, Proc. Phys. Math. Soc. Japan (3) **12**, 247—250, 1930, Nr. 9.

[3]) P. Selényi, Phys. ZS. **30**, 933, 1929; J. S. Anderson, Photoelectric cells and their applications, London 1930, S. 25—42; R. Fleischer u. H. Teichmann, Die lichtelektrische Zelle, Dresden u. Leipzig 1932, S. 80, 84, 116.

[4]) Vgl. z. B. Ung. Patentschrift Nr. 101321.

Vergleich des photographischen Elementarprozesses in Alkali- und Silbersalzen.

Von **R. Hilsch** und **R. W. Pohl** in Göttingen.

(Eingegangen am 5. Juli 1932.)

Die Arbeit vergleicht alle im Konzentrationsbereich des latenten Bildes mit unseren physikalischen Methoden ausgeführten Untersuchungen über die Photochemie der Alkalisalze einerseits, der Silbersalze andererseits. Sie stellt die völlige Identität aller beobachteten Erscheinungen fest. Sie beseitigt vor allem eine Differenz in den elektrischen Beobachtungen: Man findet in den Silbersalzen im Gegensatz zu den Alkalisalzen schon während der Entstehung des latenten Bildes eine leicht meßbare Elektrizitätsbewegung im Innern des Kristalls. Diese Elektrizitätsbewegung in den Silbersalzen rührt jedoch von einem an den Elementarprozeß anschließenden Vorgang her. Der Elementarprozeß selbst, die Entstehung des ersten, noch atomar verteilten Reaktionsproduktes geht sowohl bei den Silber- wie den Alkalisalzen ohne Elektrizitätsbewegung *meßbarer* Größe vor sich. Es handelt sich in beiden Fällen um den Elektronenübergang von Anion zum Kation, also um eine Elektrizitätsbewegung in nur molekularen Dimensionen.

Bei der normalen Belichtung wird in den photographischen Platten und Filmen ein „latentes Bild" eingefangen. Physikalisch heißt das: Man erzeugt in den AgBr-Körnern der Platte einen photochemischen Vorgang mit einer sehr kleinen Konzentration der absorbierten Lichtquanten, nämlich ein Lichtquant auf rund 10^7 AgBr-Moleküle.

Bis vor zwei Jahren hatte man im Konzentrationsbereich des latenten Bildes ausschließlich das Hilfsmittel der chemischen Entwicklung zur Verfügung[1]). Statt dessen haben wir dann rein physikalische Untersuchungsmethoden in Anwendung bringen können, teils optische teils elektrische. Mit diesen Methoden sind wir zu recht übersichtlichen Ergebnissen gelangt, und zwar sowohl an den Kristallen der Alkali- wie der Silberhalogenide. Einige von den Ergebnissen wiederholen wir hier:

Bei hinreichender Kristalldicke (Größenordnung 1 cm) sind die photochemischen Reaktionsprodukte auch im Konzentrationsbereich des latenten Bildes ohne weiteres sichtbar, und zwar durch eine Färbung des Kristalls. Die früher so rätselhafte „Latenz" ist lediglich eine Folge der geringen Bromsilberschichtdicke (etwa 2,5 μ) unserer photographischen Platten und Filme[2]).

[1]) Der Umsatz der chemischen Reaktion im Entwickler übertrifft den Umsatz der photochemischen Reaktion bis zu acht Zehnerpotenzen. Daher sind Rückschlüsse von dem „entwickelten" auf das „latente" Bild alles andere eher als eindeutig. Das zeigt die photographische Literatur zur Genüge.

[2]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, Gött. Nachr., Math.-Phys. Kl. 1930, S. 176.

Die Färbung der Kristalle entsteht durch die im sichtbaren Spektralgebiet gelegenen Absorptionsbanden der photochemischen Reaktionsprodukte. Bei den *Alkalihalogeniden* gehören die Absorptionsbanden dem ersten, noch atomar verteilten photochemischen Reaktionsprodukt an. Das folgt aus den optischen Eigenschaften der Banden. Vor allem sind die Banden einheitlich[1]). Ihre Lage wird bei gleichem Gittertyp nur durch die Gitterkonstante d bestimmt. So gilt für den NaCl-Typ bei Zimmertemperatur die Beziehung[2])

$$\nu d^2 = 5{,}02 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{sec^{-1}\ m^2} \qquad (1)$$

(ν = Frequenz des Bandenmaximums, Gitterkonstante in Metern.) Bei Temperaturänderungen wechselt Lage und Gestalt der Bande nach einer einfachen Gesetzmäßigkeit[3]). Eine Lichtabsorption ruft teils eine reversible Erregung[4]), teils eine irreversible Entfärbung[5]) hervor. Bei beiden (als Grenzfälle isolierbaren) Vorgängen scheidet für jedes absorbierte Lichtquant ein Farbzentrum aus[6]). Bei der Entfärbung durch monochromatisches Licht bleibt Form und Lage der Bande, der Einheitlichkeit ihrer Zentren entsprechend, ungeändert[7]).

Bei den *Silberhalogeniden* hingegen haben wir das erste, noch atomar verteilte photochemische Reaktionsprodukt bisher nicht isolieren können, es ist, wenn überhaupt, selbst bei tiefen Temperaturen nur wenige Sekunden beständig. Dann flockt es rasch zu größeren Gebilden, Keimen oder Kolloiden, zusammen. Statt der einheitlichen Bande eines noch atomar verteilten Reaktionsproduktes finden wir, den Teilchen verschiedener Größe entsprechend, eine Reihe einander überlappender Banden zu einer nicht aufgelösten breiten Bande vereinigt[7]). Diese Banden in AgCl und AgBr folgen nicht der einfachen Beziehung zur Gitterkonstanten d, und die Temperatur zeigt praktisch keinen Einfluß auf Lage und Gestalt der Bande[7]). Eine Erregung fehlt[7]). An Stelle einer *gleichmäßigen* Entfärbung durch monochromatisches Licht werden *Teil*gebiete der Bande ausgebleicht („Farbanpassung") und dabei ist die Quantenausbeute ganz außerordentlich gering[7]). Das alles gilt für den Konzentrationsbereich des latenten Bildes, das sei der Vorsicht halber noch einmal erwähnt.

---

[1]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **64**, 606, 1930.
[2]) Erich Mollwo, Gött. Nachr., Math.-Phys. Kl. 1931, S. 97.
[3]) Erich Mollwo, ebenda 1931, S. 236.
[4]) B. Gudden u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **31**, 651, 1925; Z. Gyulai, ebenda **33**, 251, 1925.
[5]) E. Goldstein, ZS. f. Instrkde. **16**, 211, 1896.
[6]) Alexander Smakula, ZS. f. Phys. **59**, 603, 1930; **63**, 762, 1930.
[7]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **64**, 606, 1930.

Die hier für die Silberhalogenide wiederholte Darstellung wird experimentell gut gestützt: Erstens haben führende photographische Fachleute[1]) schon seit langem aus Besonderheiten der chemischen Entwicklung auf die Existenz zusammengeflockter photochemischer Reaktionsprodukte (Keime) geschlossen. Zweitens kann man die in den Silbersalzen beobachteten optischen Erscheinungen mit Alkalihalogenidkristallen nachahmen. Dazu braucht man lediglich durch geeignete Wärmebehandlung die anfänglich atomar verteilten Reaktionsprodukte zusammenflocken zu lassen[2]).

Somit ist in *optischer Beziehung* im Konzentrationsbereich des latenten Bildes ein grundsätzlich gleichartiges Verhalten der Alkali- und der Silbersalze gesichert. Nur sind die ersten, noch atomar verteilten Reaktionsprodukte bei den Silbersalzen außerordentlich unbeständig und ihre Absorptionsbande ist bisher noch nicht ausgemessen worden. Aber das betrachten wir seit langem nur als eine Frage der Zeit; von mehreren parallel angesetzten Untersuchungen wird wohl eine zum Erfolg führen.

Ganz anders aber in *elektrischer* Beziehung. Da hat uns seit Beginn unserer photographischen Arbeiten ein Unterschied zwischen den Alkali- und den Silbersalzen viel vergebliches Kopfzerbrechen gemacht. Es handelt sich um folgendes:

1. Bei den Alkalihalogenidkristallen kann man die erste ultraviolette Energiestufe nach der empirischen Gleichung

$$h\nu = \begin{pmatrix}\text{Elektronenaffinität}\\ E \text{ des Anions}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{Ionisierungsarbeit}\\ J \text{ des Kations}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Coulomb-Anteil}\\ \Phi \text{ der Gitterenergie}\end{pmatrix} \quad (2)$$

berechnen[3]). Man hatte als photographischen Elementarprozeß längst einen Übergang des Elektrons vom Anion zum Kation des Gitters vermutet[4]). Doch scheint uns dieser Übergang erst durch die Auffindung der Gleichung (2) quantitativ gesichert zu sein.

2. Bei einem solchen Übergang des Elektrons vom Anion zum Kation kann es sich nur um Wegstrecken von molekularen Dimensionen handeln. Dementsprechend findet man während der Erzeugung eines latenten Bildes in Alkalisalzen tatsächlich keine Elektrizitätsbewegung von meßbarer Größe[5]).

3. Bei den Silbersalzen hatte man schon lange vor Auffindung der Gleichung (2) den gleichen Elementarvorgang, also den Übergang vom

[1]) John Eggert u. W. Rahts, Handb. d. Phys. XIX, S. 539.
[2]) Erich Mollwo, Gött. Nachr., Math.-Phys. Kl. 1932, Heft 3.
[3]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **57**, 145, 1929; **59**, 812, 1930.
[4]) Z. B. K. Przibram, ZS. f. Phys. **20**, 196, 1923.
[5]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **68**, 721, 1931.

Anion zum Kation angenommen[1]). Trotzdem findet man jedoch in den Silbersalzen (wie in allen Kristallen mit einem Brechungsindex $n > 2$) während der Entstehung des latenten Bildes eine Elektrizitätsbewegung meßbarer Größe[2]). Man beobachtet kurz gesagt bei der Absorption von 100 Lichtquanten die Entstehung von 30 bis 60 Farbzentren und außerdem eine Abwanderung von Elektronen in ähnlicher Zahl. Diese Elektronen durchlaufen im Kristall große Wegstrecken, z. B. in AgCl bei Zimmertemperatur im Mittel 1 mm bei einer Feldstärke von etwa 5000 Volt/cm[3]).

Wie sind diese einander widersprechenden Befunde in den Alkali- und den Silbersalzen in Einklang zu bringen? Wie kann man in Silbersalzkristallen neben der Entstehung des latenten Bildes zugleich Elektronen zur Anode abwandern sehen?

Die Erklärung konnte nur an bekannte Unterschiede zwischen Silber- und Alkalisalzen anknüpfen. Wir hatten deren zwei:

1. Bei den Silbersalzen überlappen sich die Spektra des Kristalles und der photochemischen Reaktionsprodukte weitgehend[4]). Bei den Alkalihalogeniden hingegen sind die ersten ultravioletten Banden des Kristalles von der Bande des latenten Bildes durch eine weite Lücke im Spektrum getrennt[5]).

2. Bei den Silbersalzen tritt in kürzester Zeit eine Zusammenflockung der ursprünglich atomar verteilten photochemischen Reaktionsprodukte ein. In den Alkalihalogeniden hingegen halten sie sich bei Zimmertemperatur beliebig lange und man muß ihre Zusammenflockung erst künstlich durch eine nachfolgende Erwärmung hervorrufen[6]).

An den ersten Punkt anknüpfend, nahmen wir an[7]): Bei der Belichtung von Silbersalzen entstammen die Elektronen nicht der Lichtabsorption im Grundmaterial, sondern im latenten Bild. Doch widersprach dem das Experiment (Juli 1931, unveröffentlicht). Die Elektronenbewegung setzte auch im zuvor völlig unbelichteten, also von latenter Lichtwirkung freien Kristall sofort bei Beginn der Belichtung mit ihrem vollen Wert ein. (Quantenausbeute um 50%.) Die Elektronen können also vom Licht nicht

---

[1]) S. E. Sheppard u. A. P. H. Trivelli, Phot. Journ. **61**, 403, 1921; K. Fajans, Chem.-Ztg. **45**, 666, 1921; Eders Handb. d. Photogr. 1926.

[2]) B. Gudden u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **16**, 42, 1923; F. C. Toy u. G. B. Harrison, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 613, 1930.

[3]) Karl Hecht, ZS. f. Phys. **77**, 235, 1932.

[4]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **64**, 606, 1930.

[5]) Vgl. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Phys. ZS. **32**, 734, 1931; insbesondere Fig. 1 und S. 735, linke Spalte unten.

[6]) Zahlenangaben bei Erich Mollwo, Gött. Nachr., Math.-Phys. Kl. 1932, Heft 3.

[7]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **68**, 721, 1931, § 7.

am anfänglich fehlenden und erst allmählich aufgebauten latenten Bild ausgelöst werden.

Der zweite Punkt erschien uns *bisher* für unsere Frage wertlos. Aus ihm kann man zwar eine schon bei Zimmertemperatur vorhandene Beweglichkeit des ersten Reaktionsproduktes folgern. Aber dies erste Reaktionsprodukt war ja durch die Vereinigung eines Kations und eines Elektrons entstanden. Wir hielten es für ein „neutrales Metallatom in irgendwelcher Gitterbindung". Die Bewegung neutraler Atome konnte aber nicht die tatsächlich im Felde beobachtete Elektrizitätsbewegung erklären.

Jetzt ist aber eine sehr wichtige Untersuchung von Dr. O. Stasiw zum Abschluß gekommen[1]). Dr. Stasiw macht dreierlei:

1. Er ersetzt in Alkalisalzen die photochemisch gewonnenen, atomar verteilten Farbzentren durch die nach dem additiven Verfahren (Erhitzung in Metalldampf) hergestellten. Dadurch fehlen die sonst als Elektronenfänger störenden neutralen Halogenatome. (D. h. die photochemisch ihres Elektrons beraubten Anionen). — Die Identität der photochemisch und der additiv hergestellten Farbzentren ist durch unsere früheren Arbeiten zur Genüge erwiesen[2]).

2. Der Kristall wird im elektrischen Feld bis über die Temperatur der Zusammenflockung erwärmt.

3. Dabei laufen die Farbzentren zur Anode. Das sieht man mit bloßem Auge. Dr. Stasiw kann das latente Bild nach Belieben aus dem Kristall herausziehen oder durch Feldumkehr im Kristall hin und her schieben. Das ist ein großer Fortschritt gegenüber unserem bisherigen elektrischen Nachweis des latenten Bildes in Alkalisalzen. [Wir brauchten bei der Beseitigung des latenten Bildes im elektrischen Felde noch ein empfindliches elektrisches Meßinstrument. Bei uns liefen die Elektronen nur einige Zehntel μ, dann wurden sie von den beim Aufbau des latenten Bildes übrig gebliebenen Halogenatomen abgefangen[3]).]

Für die Nutzanwendung von Dr. Stasiws Beobachtungen auf die Silbersalze ist nur ein Punkt wesentlich: *Die Bewegung der Farbzentren ist mit einer Bewegung negativer Ladungen identisch.*

Bei Silbersalzen folgt die Zusammenflockung der atomaren Farbzentren unmittelbar auf ihre Bildung. Also werden gleich nach Belichtungsbeginn negative elektrische Ladungen beweglich. Folglich findet man schon während der Belichtung eine leichte meßbare Elektrizitätsbewegung.

---

[1]) Ostap Stasiw, Gött. Nachr., Math.-Phys. Kl. 1932, Heft 3.
[2]) Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **37**, 889, 1926.
[3]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. wiss. Photogr. **30**, 256, 1931.

Die Bildung des ersten, noch atomar verteilten photochemischen Reaktionsprouktes erfolgt in dieser Auffassung auch bei den Silbersalzen ohne meßbare Elektrizitätsbewegung. Aber dem elektrisch nicht nachweisbaren Elektronenübergang vom Anion zum Kation innerhalb molekularer Dimensionen folgt dann unmittelbar und zeitlich bisher nicht abtrennbar ein weiterer Vorgang: das (auch für die Zusammenflockung notwendige) Beweglichwerden negativer elektrischer Ladungen. So löst sich der drückende Widerspruch zwischen den elektrischen Beobachtungen während der Herstellung eines latenten Bildes in Silbersalzen einerseits und in Alkalisalzen andererseits.

Dabei haben wir uns ausschließlich auf die experimentellen Befunde Dr. Stasiws gestützt, nicht auf ihre naheliegende Deutung: Man hat die atomaren Farbzentren fortan nur noch formal als „neutrale Alkaliatome in irgendwelcher Gitterbildung" aufzufassen. In Wirklichkeit ist die Vereinigung von Kation und Elektron weniger fest. Die Farbzentren eines latenten Bildes entstehen durch „überzählige" oder „gitterfremde" Elektronen beliebiger Herkunft, die von einem Kation eingefangen werden. Der Betrag ihrer Bindung wird dabei allein durch die Gitterkonstante d, nicht aber von der Art des Kations, bestimmt [s. Gleichung (1)]. Sichtbare Wanderung eines latenten Bildes im elektrischen Felde bedeutet also sichtbare Wanderung von Elektronen innerhalb eines Kristallgitters[1]). Das fast 100 Jahre hindurch so rätselhafte latente Bild hat also durch unsere physikalischen Untersuchungsmethoden eine unerwartet einfache Aufklärung gefunden.

Mit besonderem Dank erwähnen wir die Förderung unserer Arbeiten durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und die Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, Juni 1932.

---

[1]) Für die chemische Entwickelbarkeit ist nach allen Erfahrungen photographischer Forscher eine Zusammenflockung der ursprünglich atomar verteilten Reaktionsprodukte eine unerläßliche Voraussetzung. Dem möchten wir in keiner Weise widersprechen (vgl. den Bericht über den VII. internationalen Kongreß für wissensch. Photographie, Joh. Ambr. Barth 1932, S. 52—53). Nur glauben wir vom Mechanismus dieser Zusammenflockung ein einfaches Bild geben zu können. Wir brauchen nicht mehr die thermische ausgelöste Bewegung von neutralen Atomen, sondern nur noch von Elektronen. Es genügt ein Platzwechsel der Elektronen durch Übergang von Kation zu Kation zur Einleitung der kolloidalen Zusammenflockung.

Der Elektronenstoß an Kristallschichten zum Nachweis optischer Energiestufen.

Von **Rudolf Hilsch** in Göttingen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1932.)

§ 1. Einleitung. Die Elektronenstoßmethode zum Nachweis optischer Energiestufen ist von Franck und Hertz für Gase und Dämpfe entwickelt worden. Man kann sie jedoch auch auf feste Substanzen, insbesondere auf Kristalle übertragen. Das habe ich kürzlich mit vorläufigen Messungen[1]), insbesondere an KCl-Kristallen gezeigt.

Die vorliegende Arbeit enthält eine nähere Beschreibung der geeigneten Versuchsanordnung, diskutiert die Fehlerquellen und gibt ausführliche Meßergebnisse und ihre Deutung.

In Gasen und Dämpfen kann man die Absorptionskonstante von Elektronen verschiedener Geschwindigkeiten in Schichten bekannter Dicke ermitteln. Bei Kristallen hingegen lassen sich Schichten von hinreichend geringer Dicke nicht frei tragend herstellen[2]). Deswegen mußte ich statt der Absorption die Reflexion der Elektronen in ihrer Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit untersuchen.

H. E. Farnsworth[3]) hat eine gute und einfache Anordnung für derartige Reflexionsmessungen im Bereich kleiner Geschwindigkeiten angegeben. Sie besteht im wesentlichen aus einer Elektronenkanone mit beschleunigendem und verzögerndem Feld, einer Auffangfläche aus dem zu untersuchenden Metall und einer dieses Blech umgebenden Hohlkugel. Ihre leitende Innenfläche dient als Auffänger für die in den gesamten Raum gestreuten Elektronen. Dieser Auffänger sollte eigentlich aus einem

---

[1]) R. Hilsch, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Fachgruppe II, **17**, 203, 1931.

[2]) Ursprünglich versuchte ich als Träger der Kristallschichten Metallfolien winziger Dicke zu benutzen. Ich wollte die Differenz der Elektronenabsorption mit und ohne Kristallschichten messen. Das scheiterte jedoch an der außerordentlich großen Undurchlässigkeit selbst der dünnsten heute herstellbaren Metallfolien. Diese lassen nach den Untersuchungen von E. Rupp (ZS. f. Phys. **58**, 145, 1929) nur etwa den 10^5-ten Teil der auftretenden Elektronen hindurch, und an dem verbleibenden Rest war nichts mehr von dem Einfluß oberflächlich aufgedampfter Kristallschichten zu erkennen.

Beiläufig bemerkt habe ich bei dieser Untersuchung an Silberfolien nicht die von Rupp beschriebene Selektivität im Energiebereich 12 Volt-Elektronen bestätigen können.

[3]) H. E. Farnsworth, Journ. Opt. Soc. **15**, 290, 1927.

Faradaykäfig bestehen, um restlos alle gestreuten Elektronen wirklich zu fangen. Das ist bei einer metallischen Hohlkugel sicher nicht der Fall. Doch treten nach den Ergebnissen von Farnsworth keine nennenswerten Fehler auf. So gelangt man zu folgender Versuchsanordnung.

§ 2. Versuchsanordnung. Die in Fig. 1 halbschematisch dargestellte Apparatur besteht aus Duranglas und ist durch die Rohre a und b über eine Ausfriertasche mit einer Quecksilberdiffusionspumpe verbunden[1]). Die Elektronenkanone besteht aus 0,05 mm dickem Platinblech, den berußten Blenden B_0, B_1 und B_2 und einer Glühkathode G (Äquipotentialoxydkathode aus 3 mm breitem, 0,13 mm starkem Pt-Blech, Heizstrom etwa 3 Amp.). Sie

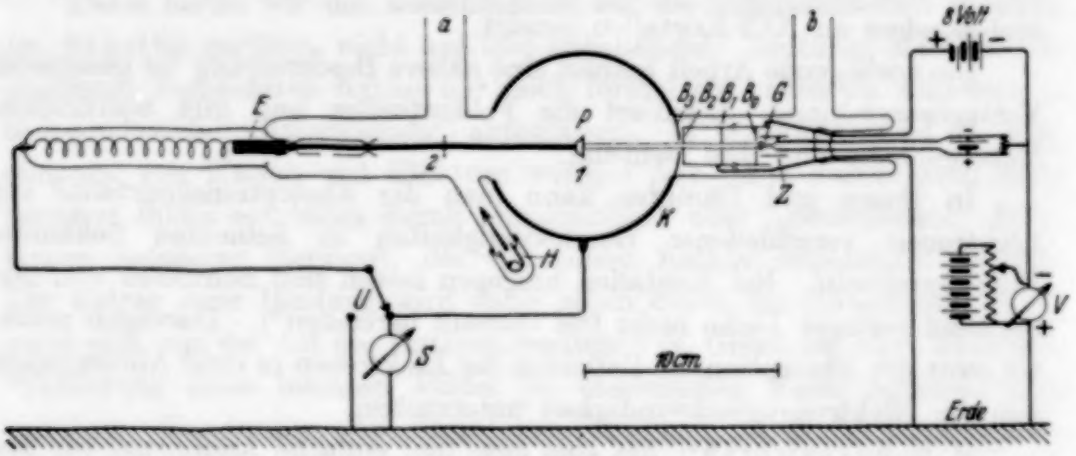


Fig. 1. Versuchsanordnung.

erhält ihre Zuleitungen durch einen Einschmelzfuß mit vier Wolframdrähten. Z ist ein Schutzzylinder. Er verhindert ein seitliches Entweichen der Elektronen. Die Blende B_0 hat einen Durchmesser von 2,5 mm und ist mit einigen 0,025 mm dicken Platindrähtchen bespannt. Die Bohrungen der Blenden B_1 und B_2 sind 1,5 mm weit. Die Blende B_3 hat ein Loch von 2,5 mm Durchmesser und ist direkt mit der Duranglaskugel K verschmolzen. Das Innere dieser Kugel ist mit einer sehr dünnen leitenden Schicht Platin kathodisch bestäubt worden. P ist eine runde Platte von 12 mm Durchmesser und 0,05 mm Dicke aus Pt-Blech an einem Wolframhaltedraht. Dieser 1,5 mm dicke Draht ist verschiebbar in einem Glasrohr

[1]) Als Rohrverbindung zwischen Duranglas und gewöhnlichem Thüringer Glas kommt bei manchen Versuchen ein leicht selbst herzustellendes Übergangsstück, bestehend aus im Handel erhältlichen Gläsern, mit Vorteil zur Verwendung. Ausprobiert und gut bewährt ist eine Kombination von folgenden Glassorten: 1. Duran-, 2. Suprax-, 3. Geräte-, 4. 1447^{III}-, 5. Molybdän-, 6. Ampullax-, 7. GGF-, 8. gewöhnliches Glas. 1 bis 4 sind bei der Firma Schott & Gen, Jena, 5 bis 7 bei der Firma Glaswerk Gustav Fischer, Ilmenau erhältliche Glasrohrsorten.

geführt und trägt an seinem Ende ein Eisenstück E und eine Zuführungsspirale aus dünnem Platindraht. Daher läßt sich das Platinblech magnetisch leicht von der Stellung 1 im Zentrum der Hohlkugel zur Stellung 2 in das Ansatzrohr hinein verschieben. Weiter enthält dieses Ansatzrohr seitlich angeschmolzen eine Aufdampfvorrichtung. Hier ist H ein kleiner Röhrenofen aus 0,05 mm starkem Pt-Blech, eingeschmolzen in ein Duranrohr. Er kann durch Wirbelstromheizung geglüht werden und ein darin befindlicher Kristall im Hochvakuum verdampfen. In der Stellung 2 wird P mit einer Kristallschicht geringster Dicke durch den auftreffenden Molekularstrahl versehen. Die Schichtdicke kann durch verschiedene Glühdauer des Öfchens H variiert werden. An dem Versuchsrohr befinden sich drei solcher Aufdampfvorrichtungen für drei verschiedene Substanzen. Die Platte P kann ebenfalls durch eine Hochfrequenzinduktion beliebig stark geglüht und entgast und eine etwa vorhandene Kristallschicht wieder entfernt werden. Überhaupt lassen sich alle Metallteile der Apparatur durch Wirbelstromheizung sehr gut entgasen. Außerdem wurde die gesamte Apparatur mehrere Stunden während des Pumpens auf 450° C erhitzt.

Von den verwnedeten Schaltungen ist eine in der Fig. 1 eingezeichnet. Zwischen dem Glühblech G und der Blende B_0 befindet sich dauernd 8 Volt Spannung. Glühdraht G und Blende B_0 können gegen Erde durch ein Potentiometer auf eine variable Spannung V gebracht werden. Der Elektronenstrahl tritt also durch die geerdeten Blenden B_1, B_2 und B_3 mit der V Volt entsprechenden Geschwindigkeit in die Hohlkugel ein und trifft die Platte P. Die hier zur Erde abgeleiteten Elektronen gehen durch ein Spiegelgalvanometer S von $2 \cdot 10^{-10}$ Amp. pro Skalenteil Empfindlichkeit. Die gestreuten Elektronen fallen auf die platinierte Kugelfläche. Ein Umschalter U gestattet, die Gesamtmenge der einfallenden Elektronen (also Platte und Kugel miteinander verbunden) und die reflektierten (also Kugel allein) zu bestimmen. Außer dieser Schaltung habe ich unter anderem noch die von Farnsworth benutzte verwendet. Dabei sind ebenfalls B_1, B_2 und B_3 geerdet, B_0 wird dauernd durch eine Hilfsbatterie auf konstanter Spannung von + 7 Volt gehalten und die Glühkathode auf die gewünschte negative Spannung gegen das Auffangblech P gebracht.

Das magnetische Erdfeld wurde durch eine stromdurchflossene Spule von 1 m Durchmesser und 40 Windungen kompensiert.

§ 3. Die Bestimmung der Elektronengeschwindigkeit verlangte eine weitgehende Berücksichtigung der Kontaktspannung. Das zeigt die Fig. 2. Die Glühkathode G wurde in der Fig. 1 entsprechenden Schaltung auf die Spannung — 10 Volt gegen Erde gebracht. Dann wurde der auf die Platte P

gelangende Elektronenstrom für verschiedene an die Platte P gelegte negative Spannungen gemessen. Zuvor war die Platte P längere Zeit im Vakuum geglüht worden. Fig. 2a zeigt also eine Gegenfeldmessung für Elektronen einer Primärenergie von 10 Voltelektron. In Fig. 2a erreichen bei — 8,5 Volt Gegenspannung keine Elektronen mehr die Platte. Die Geschwindigkeit der Elektronen entspricht also nicht 10, sondern 8,5 Volt. Die Schärfe des Kurvenabfalls gibt bekanntlich ein Bild über die Homogenität des Elektronenstrahls. (Der leichte Anstieg der Kurve wird bewirkt durch den Abfall der Elektronengeschwindigkeit bei stärker werdender Gegenspannung und einer damit verbundenen geringer werdenden Reflexion.) Die Versuche wurden mit verschiedenen Primärspannungen wiederholt. In allen Fällen ergibt sich die Auftreffgeschwindigkeit zu $V_{korr} = V_{primär} - V_g$. In der mitgeteilten Beobachtung betrug die Gegenspannungskorrektur V_g 1,5 Volt. Diese Korrektur wurde für alle späteren Messungen gesondert bestimmt. In der Fig. 2b wird z. B. die Spannungskorrektur für eine sehr dünne Kaliumjodidschicht auf einer Platinunterlage dargestellt. Der Kurvenverlauf ist ein vollständig anderer und rührt von selektiven Reflexionen her. Wichtig ist nur das Ausbleiben des Elektronenstromes schon bei einer Spannung unterhalb von 10 Volt. Man findet V_g = etwa 1,2 Volt.

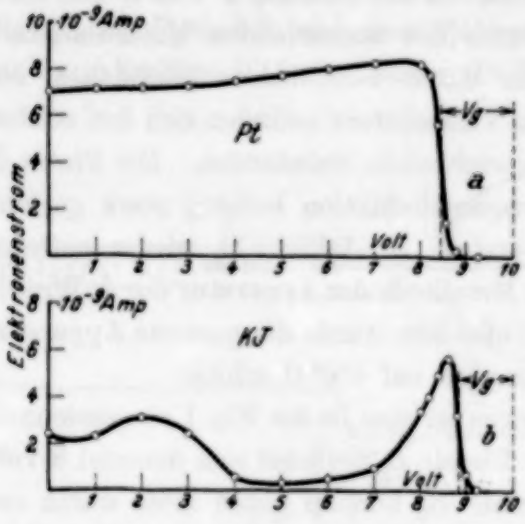


Fig. 2.
Zur Bestimmung der Elektronengeschwindigkeit.

Die Gegenspannungskorrektur hängt sehr von der Art der Kristallschicht ab, ist aber für jede der benutzten Schichtdicken (Größenordnung 10 mμ) reproduzierbar. Erst bei großen und daher schon isolierenden Schichtdicken werden die Kontaktspannungen durch negative Oberflächenladungen unreproduzierbar. In diesem Falle hängt die Aufladung weitgehend von der Intensität des einfallenden Elektronenstrahles ab. Bei dieser Sachlage mußten alle endgültigen Messungen bei geringen Schichtdicken (Größenordnung 10 mμ) ausgeführt werden. V_g ist übrigens keine reine Kontaktspannung zwischen Glühkathode und Kristallschicht, sondern berücksichtigt auch die Austrittsarbeit der Elektronen aus der Kristall-

schicht, da nur Elektronen nach Eintritt in die Kristallschicht zur Erde abfließen können.

§ 4. Ergebnisse. In Fig. 3 sind Reflexionsmessungen an reinem Platin und an sechs verschiedenen Kristallschichten dargestellt. Die Messungen an Platin, NaCl und KJ sind bereits in meiner vorläufigen Mitteilung enthalten (l. c.). Der einfache glatte Verlauf der Platinreflexionskurve[gestrichelte Messung von H. E. Farnsworth[1])] tritt bei keiner Kristallschicht mehr auf, statt dessen erscheinen ausgeprägte Selektivitäten und eine starke Zunahme des Reflexionsbetrages. Man findet bei allen Kurven ein oder zwei Pfeile eingezeichnet, außerdem bei NaCl, KCl und KJ die optisch bekannten Absorptionsbanden[2]) schwarz ausgefüllt. Der Anstieg und teilweise unregelmäßige Verlauf der Reflexionskurve links vom jeweils ersten Pfeil interessiert uns vorläufig

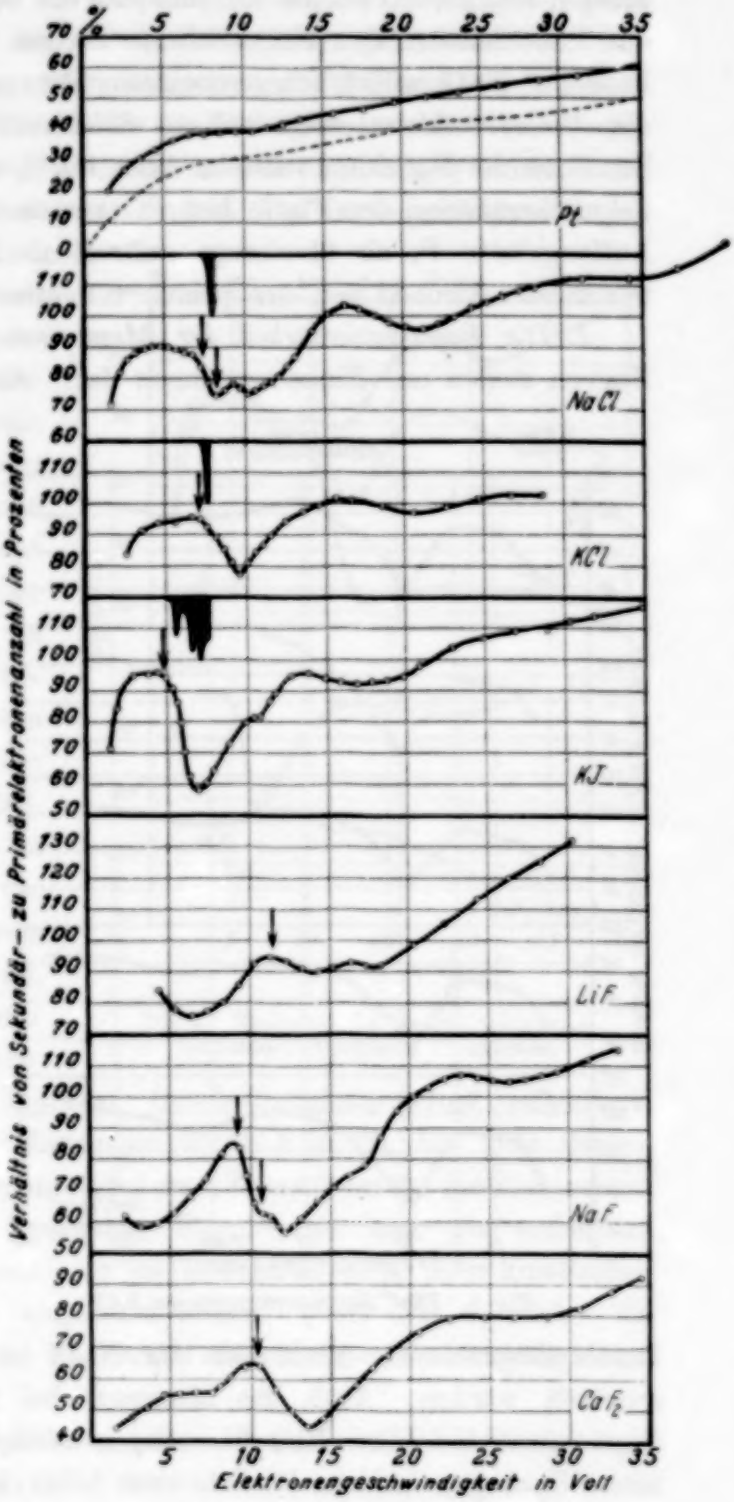


Fig. 3. Elektronenreflexionskurven.

[1]) Phys. Rev. **25**, 43, 1925.
[2]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **59**, 812, 1930.

nicht. Der erste Pfeil ist in allen Kurven beim ersten starken Absinken des Reflexionsbetrages eingezeichnet worden. Seine Lage kann nur im Falle des NaCl willkürlich erscheinen. Der rechts vom Pfeil gelegene Teil der Reflexionskurve zeigt weitere Selektivitäten und eine allmähliche Zunahme der Reflexion teilweise über 100% hinaus. Sie rührt von einer Sekundäremission der Platte her. Es verlassen also mehr Elektronen die Auffangplatte P, als überhaupt auftreffen. Prinzipiell lassen sich diese Sekundärelektronen von den primär reflektierten nicht trennen.

1. Die Reproduzierbarkeit der Messungen. Alle in Fig. 3 gezeigten Kurven stellen nur Einzelmessungen dar. An jeder Substanz sind mindestens fünf Messungen ausgeführt worden. Es kamen verschiedene Schichtdicken zur Verwendung. Die Ergebnisse sind in den wichtigsten Punkten dieselben und gleichen den wiedergegebenen Kurven. In Fig. 4 sind Messungen an verschiedenen KCl-Schichten als Beispiel angeführt. Die mittlere Lage des Knickpunktes wird durch eine gestrichelte Linie bei 7,1 Volt angedeutet. Sie entspricht der Lage des ersten Pfeiles der Fig. 3. Die Lage dieses Pfeiles läßt sich also wirklich ohne Willkür bestimmen.

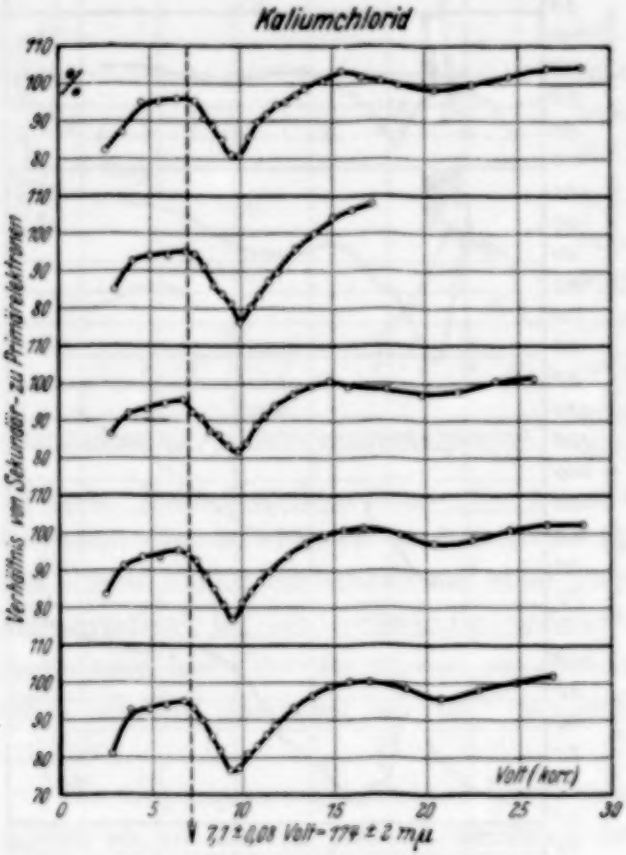


Fig. 4. Fünf Einzelmessungen an KCl.

Durch entsprechende Messungen für NaCl ist der erste Pfeil in Fig. 3 ermittelt worden. Auch das Minimum bei 21 Volt kehrt mit großer Genauigkeit bei allen Einzelmessungen wieder. Die Spannungskorrekturen V_g liegen in dem Bereich von 1 bis 2 Volt und sind gesondert durch Gegenspannungskurven in der in § 3 angegebenen Weise bestimmt.

2. Gegenfeldmessungen an NaCl *und* KJ. Durch Gegenfeldmessungen kann man über die Energieverluste bei der Reflexion Aufschluß gewinnen.

Zu diesem Zweck mußte die als Empfänger benutzte Hohlkugel negativ aufgeladen und die Menge der darauf reflektierten Elektronen für verschiedene negative Spannung untersucht werden. Die Kugel wurde jeweils mit einem bestimmten Bruchteil α der die Elektronen wirklich beschleunigenden Spannung V_{korr} negativ aufgeladen, und dann in gewohnter Weise der Reflexionsbetrag bestimmt. So sind in Fig. 5a Gegenfeldmessungen an NaCl für $\alpha = 0$; 0,1 und 0,4 eingezeichnet. Die ○-Kurve stellt also wieder den Reflexionsverlauf in Funktion der Geschwindigkeit dar. Bei den mit ⊙ bzw. ⊖ gezeichneten Kurven werden nur solche Elektronen als reflektiert gezählt, die nicht mehr als 90 bzw. 60% ihrer Energie verloren haben. In Fig. 5a sieht man keinen besonderen Einfluß der negativen Gegenspannung bis zu einer 8 Volt entsprechenden Elektronengeschwindigkeit. Von da an aufwärts sinken jedoch die mit Gegenfeldern gemessenen Reflexionsbeträge erheblich ab, folglich werden die von mehr als 8 Volt beschleunigten Elektronen nur noch unter starkem Geschwindigkeitsverlust reflektiert. Das gleiche zeigt sich bei Messungen für KJ in Fig. 5b. Die Gegenspannung in der ⊖-Kurve betrug dabei zwei Zehntel der für die Elektronenbeschleunigung benutzten Spannung V_{korr}. Die hier als reflektiert gezählten Elektronen könnten also im Höchstfall 80% ihrer kinetischen Energie bei der Reflexion eingebüßt haben. Nach Fig. 5 erfolgt die Elektronenreflexion also nur im Gebiet der kleinen Geschwindigkeiten elastisch.

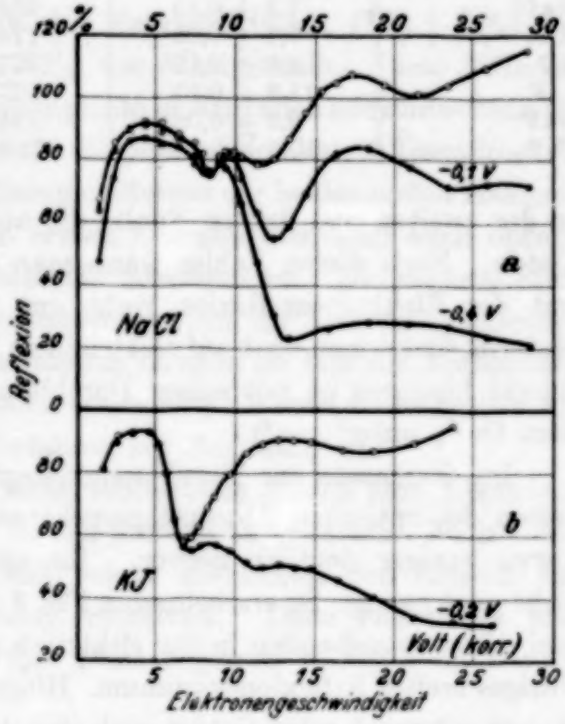


Fig. 5. Nachweis des Geschwindigkeitsverlustes reflektierter Elektronen.

§ 5. Diskussion der Ergebnisse. Der Einfluß der Elektronenenergie auf den Betrag der Reflexion steht unzweifelhaft mit den optischen Daten der reflektierenden Kristallschichten im Zusammenhang. Man findet in der vierten Spalte der Tabelle 1 die optisch ermittelte Durchlässigkeitsgrenze der sechs untersuchten Kristalle eingetragen. Daneben finden sich

Tabelle 1.

1	2	3	4
Kristall	Der Abfall der Elektronenreflexion (linker Pfeil in Fig. 3) tritt ein bei		Optisch ermittelte Durchlässigkeitsgrenze (Kristalldicke etwa 1 mm)
	einer Elektronenenergie in Voltelektron	entsprechend einer Wellenlänge in mμ	
NaCl	7,3 ± 0,13	169 ± 3	170 Cario[1])
KCl	7,1 ± 0,08	174 ± 2	175 Cario[1])
KJ	4,8 ± 0,15	257 ± 8	etwa 260 Smakula[2])
LiF	11,5 ± 0,15	107 ± 1,5	108 Melvin[3])
NaF	9,2 ± 0,08	134 ± 1,5	132 Melvin[3])
CaF_2	10,4 ± 0,15	119 ± 2	121,5 Leifson[4])

in der zweiten und dritten Spalte die aus Elektronenreflexion ermittelten Daten. Nach diesen Zahlen kann man die Durchlässigkeit der Kristalle mit der Elektronenreflexion recht gut bestimmen. Als durchlässigstes Material findet man auch auf elektrischem Wege Lithiumfluorid[5]). Natriumfluorid hingegen ist mit seiner Durchlässigkeitsgrenze von 132 mμ bereits dem CaF_2 unterlegen[6]).

Im Gegensatz zur Durchlässigkeitsgrenze treten die weiteren Einzelheiten des optischen Absorptionsspektrums in der Elektronenabsorptionskurve weniger deutlich hervor. Ihr spektrales Auflösungsvermögen ist nicht groß genug. So erscheinen in Fig. 3 die an KJ optisch ausgemessenen drei Absorptionsbanden in der elektrisch ausgemessenen Kurve nur als ein einziges breites Reflexionsminimum. Hingegen ist im Falle der Natriumsalze in dem entsprechenden Gebiet noch eine deutliche Selektivität zu erkennen. Sie ist in Fig. 3 durch den zweiten Pfeil markiert. Für NaCl liegt sie bei 8,2 ± 0,07 Volt entsprechend 150 ± 2 mμ. (Diese Zahl stimmt gut mit der aus Dispersionskurven erschlossenen überein. Man erhält Werte zwischen

---

[1]) Diese Daten hat mir Herr G. Cario freundlicherweise an reinen Kristallen mit seinem Vakuumspektrographen (beschrieben ZS. f. Phys. **69**, 719, 1931) bestimmt. Handkes (Dissertation Berlin 1909) Zahlen sind wohl infolge Verunreinigungen langwelliger, 172 bzw. 181 mμ.

[2]) A. Smakula, ZS. f. Phys. **63**, 762, 1930.

[3]) E. H. Melvin, Phys. Rev. **37**, 1230, 1931.

[4]) S. W. Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73, 1926.

[5]) Wir benutzen es hier im hiesigen Institut nicht selten als Flußspatersatz (nach Gyulai).

[6]) Melvin hatte gegen den Wert 132 mμ als Durchlässigkeitsgrenze des NaF Bedenken. Sie schien ihm mit dem niedrigen Brechungsindex $n_D = 1{,}328$ für NaF nicht recht vereinbar. Melvin dachte an Störung durch Verunreinigung. Nach den elektrischen Messungen scheinen diese Bedenken nicht gerechtfertigt zu sein.

150 und 160 mμ.) Die NaF-Messungen ergeben 10,7 ± 0,08 Volt entsprechend 115 ± 1 mμ. Demnach müßte bei den Natriumsalzen die erste optische Absorptionsbande von den folgenden durch einen erheblich weiteren Abstand getrennt sein als in den anderen Alkalihalogeniden. Das stimmt mit unserer Kenntnis der ultravioletten Absorptionsspektra im Schumanngebiet[1]) überein. Die erste Stufe entspricht dem Übergang eines Elektrons vom Anion zum Kation. Die zweite und dritte Stufe haben von dieser einen Abstand gleich der Energiedifferenz $({}^2P_2 - {}^2P_1)$ des Halogenatoms bzw. $(1\,S - 2\,P_1, 2\,P_2)$ des Alkalimetalls. Diese Differenz wurde in den Molekülen der Alkalihalogenide in Kristallen mit mindestens der gleichen Genauigkeit bestimmt wie für die gleichen Moleküle in Dampfform[2]).

Beim NaCl und NaF ist die Energiedifferenz der beiden ersten Halogenzustände sehr klein. Die beiden ersten Energiestufen sind auch optisch zu einer nicht auflösbaren Doppelbande verschmolzen. Die nächste Stufe hat einen für das Natriumatom besonders großen, 2,1 Volt entsprechenden Abstand $(1\,S - 2\,P_1, 2\,P_2)$. Aus diesem Grunde ist hier die Abtrennung der ersten von den folgenden Banden ermöglicht. Wegen dieses großen Abstandes reicht das elektrische Verfahren zur Auflösung aus.

Als weitere, optisch bisher nicht beobachtete Stufen sind Übergänge des Elektrons vom Anion direkt in den Kristall zu erwarten. Nach Überwindung der Austrittsarbeit können solche Elektronen den Kristall verlassen und als Sekundärelektronen erscheinen. Dann beobachtet man Reflexionsbeträge von über 100%. Diese beginnen in Fig. 3 im Bereich von 20 bis 30 Volt.

Eine besondere Diskussion verlangen in Fig. 3 die Reflexionsbeträge im Bereich der langsamsten Elektronen. Die ersten Pfeile entsprechen dem Einsatz der ersten optischen Absorptionsbande. Links von ihnen sollte man also konstante und hohe Reflexionsbeträge erwarten, denn optisch reagiert beispielsweise ein KJ-Kristall nicht auf Energiequanten unter 5 Volt-Elektronen.

Nach dem experimentellen Befund ist aber von einer Konstanz der Elektronenreflexion im Gebiet der langsamen Elektronen keine Rede. Man findet bei allen Salzen links vom ersten Pfeil einen Abfall und bei den Fluoriden sogar einen abermaligen Anstieg. Das wurde in jeder einzelnen Messung reproduzierbar beobachtet und kann daher nicht nur allein auf die Inhomogenität meiner langsamsten Elektronen zurückgeführt werden (ungenügende Kompensation des Erdfeldes).

[1]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **57**, 145, 1929; **59**, 812, 1930.
[2]) Siehe H. D. Schmidt-Ott, ebenda **69**, 724, 1931.

Prof. Pohl und ich untersuchen zurzeit den Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Entstehung der Farbzentren, die wir unter anderem in den latenten Bildern nachgewiesen haben. Wir glauben, daß Gitterkationen langsame Elektronen einfangen und dadurch Farbzentren bilden. Dieses Einfangen von Elektronen geeigneter Geschwindigkeit sollte die Reflexionsbeträge gerade in dem Bereich niedriger Energie herabsetzen. Für die hier angedeuteten Untersuchungen müssen die Elektronen sehr gut magnetisch homogenisiert werden.

Zum Schluß noch ein Wort über den Verlauf der Reflexionskurven im Bereich der höheren Geschwindigkeiten. Für größere Voltzahlen (20 bis 30 Volt) finden sich bei den Kurven aller Substanzen in Fig. 3 schwächere Minima. Sie stellen noch schlechter aufgelöst eine Wiederholung der ersten Minima, also der ersten ultravioletten Frequenzen dar. Der Schwerpunkt der ersten Minima ergibt mit 2 multipliziert tatsächlich eine gute Übereinstimmung, wie die Tabelle 2 zeigt. Doch hat man ja im Bereich der hohen Geschwindigkeiten vorsichtig zu sein. Die Schwierigkeiten sind aus den analogen Fällen bei Gasen zur Genüge bekannt.

Tabelle 2. Die Minima bei höheren Voltzahlen der Fig. 3.

	Schwerpunkt des ersten Minimums	mit 2 multipliziert	Schwerpunkt des zweiten Minimums
NaCl	10,5	21	21,5
KCl	10	20	21
KJ	8	16	17,5
NaF	13	26	26
CaF_2	14	28	27,5

§ 6. Zusammenfassung. Es wird eine zur Untersuchung des Elektronenstoßes an Kristallschichten geeignete Versuchsanordnung beschrieben. Aus Gegenfeldmessungen erhält man die korrigierten Elektronengeschwindigkeiten.

Das erste Absinken der Elektronenreflexion entspricht bei NaCl, KCl, KJ, LiF, NaF und CaF_2 den optisch bekannten Durchlässigkeitsgrenzen.

Die Elektronenreflexion ist nur im Bereich kleiner Geschwindigkeiten elastisch, beim Erreichen der optischen Durchlässigkeitsgrenze wird sie unelastisch.

Ich möchte zum Schluß nicht versäumen, Herrn Prof. Pohl für Anregung und Förderung bei dieser Arbeit herzlich zu danken.

Göttingen, I. Physikalisches Institut, März 1932.

Über die Magnetorotation zwischen den Zeemankomponenten.

Von **Wilhelm Schütz** in München.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Juni 1932.)

Die Mitteilung befaßt sich mit den Ergebnissen von Beobachtungen der sogenannten Minimumdrehung der Polarisationsebene des Lichtes zwischen den Zeemankomponenten der *D*-Linien und der Ableitung einer allgemeinen Formel für die Berechnung der Anzahl der Dispersionselektronen aus der Minimumdrehung bei anomalem Zeemaneffekt. Eine einfache Beobachtungsmethode wird angegeben und damit ein mit den zur Zeit vorliegenden zuverlässigsten Zahlenwerten hinreichend übereinstimmendes Ergebnis erzielt. Der Grund für das davon abweichende Ergebnis einer Arbeit von H. M. Hansen wird angegeben.

§ 1. In dieser Mitteilung soll über einige Überlegungen und Versuche berichtet werden, deren Veröffentlichung schon vor längerer Zeit angekündigt wurde[1]). Die Versuche wurden damals wegen meiner Übersiedlung nach München zu einem vorläufigen Abschluß gebracht. Ich hatte zwar bisher keine Gelegenheit, die damaligen Erfahrungen weiter zu verwerten, doch erscheint eine kurze Mitteilung der Ergebnisse auch ohne diese von allgemeinem Interesse.

Im folgenden ist von der magnetischen Drehung der Polarisationsebene einer monochromatischen Lichtwelle die Rede, deren Frequenz dem untersuchten Metalldampf als Eigenfrequenz angehört und also bei Erregung des Magnetfeldes zwischen den Zeemankomponenten liegt. Im Gegensatz zu der häufig untersuchten Drehung der Polarisationsebene des Lichtes von Frequenzen außerhalb des Bereichs der Zeemanaufspaltung ist in diesem Falle das Vorzeichen der Drehung *negativ* und die Größe der Drehung dem *reziproken* Wert der magnetischen Feldstärke proportional. Die experimentelle Bestätigung dieser interessanten Folgerung aus der Voigtschen Theorie[2]) der Begleiterscheinungen des Zeemaneffekts ist nach orientierenden Versuchen von Zeeman mit einer magnetisch und optisch sehr leistungsfähigen Versuchsanordnung von Hansen[3]) erbracht worden; als dispergierendes Medium wirkte bei diesen Versuchen die gefärbte Bunsenflamme.

---

[1]) W. Schütz, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 14, 1929.

[2]) Z. B. W. Voigt, Handb. d. Elektr. u. d. Magnetismus. Bd. IV. Artikel: Magnetooptik. Leipzig 1915.

[3]) H. M. Hansen, Ann. d. Phys. **43**, 191, 1914.

Zwei Gründe gaben dem Verfasser Veranlassung, sich erneut mit der Erscheinung zu befassen. Nach Ausweis der Fig. 1 durchlaufen die negativen Werte der magnetischen Drehung im Frequenzbereich der feldfreien Absorptionslinie ω_0 ein Minimum, die Dispersion der Magnetorotation ist dementsprechend in diesem Bereich sehr gering, so daß eine Messung der sogenannten *Minimumdrehung* nur in geringem Maße vom optischen Auflösungsvermögen des Spektralapparats beeinflußt werden kann. Da die Größe der Minimumdrehung der Anzahl der Dispersionselektronen im Kubikzentimeter $\mathfrak{N}$ proportional ist und der Proportionalitätsfaktor, wie unten gezeigt werden wird, für jede Zeemanaufspaltung angegeben werden kann, so bietet sich hiermit die Möglichkeit einer methodisch zuverlässigen magnetooptischen Bestimmung der einer Spektrallinie zuzuordnenden Anzahl $\mathfrak{N}$. Die übliche Methode ist eine andere: Man mißt die magnetische Drehung in einer gewissen spektralen Entfernung von der Eigenfrequenz ω_0 außerhalb der Zeemanaufspaltung und berechnet daraus $\mathfrak{N}$. Bei geringer Dichte der dispergierenden Atome, wenn die Drehung sehr gering ist und sich auf die unmittelbarste Umgebung der Absorptionslinien beschränkt, lassen sich der starken Rotationsdispersion wegen nur bei großem optischen Auflösungsvermögen der Apparatur zuverlässige Messungen ausführen. Ein weiterer Nachteil der üblichen Methode liegt darin, daß im gleichen spektralen Abstand von den Zeemankomponenten *außen* die Drehung wesentlich kleiner ist als *innen* die Minimumdrehung; bei normaler Zeemanaufspaltung z. B. ist das Verhältnis der Winkel 1 : 3.

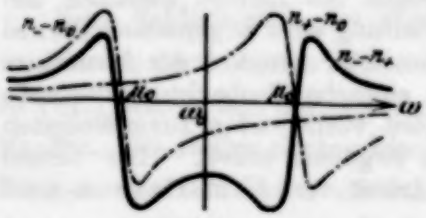


Fig. 1.
Anomale Magnetorotationsdispersion im Bereich eines Zeemandubletts.

Außer diesen methodischen Erwägungen, aber in gewissem Zusammenhang damit, war noch folgender Grund maßgebend: In der oben erwähnten Arbeit hat Hansen aus der Minimumdrehung mehr beiläufig die Anzahl $\mathfrak{N}_{D_1}$ und $\mathfrak{N}_{D_2}$ für die beiden *D*-Linien in der gefärbten Bunsenflamme bestimmt und daraus das Intensitätsverhältnis berechnet. Nach Ausweis der Tabelle 1 zeigen die Werte für das Intensitätsverhältnis einen systematischen Gang mit der Dampfdichte, der nach einer freundlichen brieflichen Mitteilung von Herrn Prof. Dr. Hansen, Kopenhagen, wohl auf Ungenauigkeiten der Messung bei kleineren Dampfdichten zurückzuführen ist.

Es war jedoch unverständlich, warum die zuverlässigsten Werte der Tabelle sich am weitesten von dem bekannten Wert 2 entfernen, der wohl

Tabelle 1.

Mittelwerte $\varrho_{D_1} \cdot 10^{23}$	$\varrho_{D_2}/\varrho_{D_1}$ berechnet von Hansen*)	Streuung der Einzelwerte	ϱ_{D_2}/ϱ_D berechnet vom Verfasser
(0,22) ungenau	(2,36)	2,29 — 2,43	(1,64)
0,45	2.68 ± 0,05	2,56 — 2,81	1,86
1,04	2,90 ± 0,04	2,74 — 3,04	2,01
3,3	2,93	2,90 — 2,96	2,04

*) Mittelwerte.

bis auf wenige Prozent Unsicherheit das Resonatorenverhältnis für die beiden *D*-Linien angeben dürfte. Eine von Kuhn[1]) angebrachte Korrektur verminderte nur die absoluten Werte ein wenig, ohne die Diskrepanz zu beseitigen. Von vornherein ließ sich der Verdacht nicht ganz von der Hand weisen, daß hier ein Versagen der Theorie vorliegt, zumal wiederholt auf Grund von Beobachtungen der anormalen Dispersion der Refraktion in unmittelbarer Nähe von Absorptionslinien auf Abweichungen vom theoretischen Verlauf der Dispersionskurve hingewiesen wurde[2]). Solche Abweichungen müßten sich auch in der Magnetorotation bemerkbar machen, und zwar um so stärker, je dichter man mit den Beobachtungen an die Zeemankomponenten herankommt; dies tut aber Hansen in stärkerem Maße als die zahlreichen Beobachter der magnetischen Drehung außerhalb der Zeemanaufspaltung. Ein solches Versagen der Theorie würde natürlich die oben hervorgehobenen Vorzüge der Methode zur Bestimmung der Anzahl $\mathfrak{N}$ aus der Minimumdrehung wesentlich reduzieren.

Unsere eigenen Beobachtungen zeigten jedoch, daß der Verdacht in diesem Falle der experimentellen Begründung entbehrt. Als Ursache der Diskrepanz zeigte sich schließlich, daß die von Hansen angegebenen Intensitätsverhältnisse infolge eines Rechenfehlers um den Faktor $1{,}20^2 = 1{,}44$ zu groß sind; die richtigen Werte sind in der letzten Kolonne der Tabelle angegeben. Mit wachsender Dampfdichte wächst die Zuverlässigkeit der Beobachtungsdaten und diese liegen nunmehr in der Nähe des Wertes 2. Mit dieser Berichtigung ist ein störendes Versehen in der als experimentelle Bestätigung der Voigtschen Theorie so wertvollen Arbeit von Hansen richtiggestellt.

§ 2. Versuchsanordnung. Das Ziel der Hansenschen Arbeit war, die anomale Dispersion der Magnetorotation im Bereich der Zeemanaufspaltungen möglichst vollständig und in Einzelheiten zu studieren und

[1]) W. Kuhn, Kgl. Danske Vidensk. Selskab. Math.-fysikes Meddelelser. VII, 12, 1926.

[2]) Vgl. dazu H. M. Hansen, l. c.

mit der theoretischen Vorhersage zu vergleichen. Mit Hilfe eines optisch-drehenden Doppelkeils zwischen gekreuzten Nicols wurden horizontale Auslöschungsstreifen erzeugt und auf den vertikalen Spalt des Spektrographen abgebildet. Im kontinuierlichen Spektrum sind alsdann schwach gegen die Horizontale geneigte abwechselnd helle und dunkle Streifen sichtbar, die Drehungen im Keil um die Winkel $\pi/2 \pm n\pi$ bzw. $\pi \pm n \cdot \pi$ entsprechen. Wird das Magnetfeld erregt, so erfahren die Streifen nach Maßgabe der in der Bunsenflamme für die einzelnen Wellenlängen des Spektrums hervorgerufenen Drehung Ausbiegungen und jeder der deformierten Streifen bringt die anomale Dispersionskurve der Magnetorotation unmittelbar zur Anschauung. Zur spektralen Auflösung der Erscheinung diente ein großes Gitter und zur Erzeugung der magnetischen Felder ein starker Halbring-Elektromagnet. Im Gegensatz zu dieser Arbeit erstreckt sich bei Ausführung der folgenden Versuche das Hauptinteresse auf die Bestimmung von $\mathfrak{R}$ aus der Minimumdrehung. Insbesondere sollte zur Prüfung der Brauchbarkeit der Methode und zur Kontrolle der Hansenschen Ergebnisse zunächst das Intensitätsverhältnis der D-Linien bestimmt werden. Dementsprechend konnte die Anordnung versuchsweise wesentlich dadurch vereinfacht werden, daß nur solches Licht durch den magnetisierten Natriumdampf hindurchgeschickt wurde, welches die Minimumdrehung erfährt, d. h. daß nur die beiden D-Linien einer außerhalb magnetischer Felder befindlichen Lichtquelle eingestrahlt wurden. Die Anforderung an die Leistungsfähigkeit der spektroskopischen Hilfsmittel beschränkt sich dann darauf, daß die beiden D-Linien getrennt beobachtet werden können.

Als monochromatische Lichtquelle diente die Kapillare eines Geisslerrohres aus Quarz mit Neon oder Argon als Füllgas und einer kleinen Menge metallischen Natriums in der Nähe der Kapillaren. Eine solche Röhre emittiert bei entsprechender Strombelastung nach einiger Zeit praktisch nur die beiden D-Linien[1]). Behelfsmäßig haben sich an Stelle des Na-met. dünne Glasfäden gut bewährt, die in die Kapillare eingebracht wurden, und bei Erhitzung in die Strombahn genügend Na-Dampf abgeben. Das Licht aus der Kapillaren wurde durch die axialen Bohrungen eines Elektromagneten im Interferrikum fokussiert und mit Hilfe einer zweiten Linse auf den Spalt eines kleinen Fueßschen Prismenspektrographen abgebildet, der die D-Linien etwa $^1/_{10}$ mm trennt.

Der Na-Dampf wurde nicht in der Flamme, sondern in abgeschlossenen evakuierten Glasgefäßen untersucht, so daß die Dampfdichte durch die

[1]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **28**, 51, 1924.

Temperatur des Bodenkörpers variiert und kontrolliert werden konnte. Die Röhren wurden mit Rücksicht auf die Raumbeanspruchung zwischen den Magnetpolen und auf gute Durchsicht aus Flachglasröhren hergestellt und in üblicher Weise durch Vakuumdestillation mit Na beschickt. Leider ist das Glas, aus dem die käuflichen Röhren, die z. B. als Schutzgläser für Thermometer Verwendung finden, hergestellt werden, dem Angriff des Na-Dampfes gegenüber nicht sehr widerstandsfähig, so daß frühzeitig eine Bräunung des Glases eintrat. Der Lichtweg im Na-Dampf betrug 6 bis 8 mm. Die Raumbeanspruchung durch die Heizvorrichtung für die Na-Röhren und der Wärmeschutz gegen die Polschuhe verlangte einen Polabstand von 30 mm. Der Elektromagnet ermöglichte dabei die Herstellung von Feldern bis zu 11000 Gauß.

Der polarisationsoptische Teil der Versuchsanordnung bestand aus einem Nicol und einer Wollastonplatte. Das Licht wurde im Nicol polarisiert und traf nach dem Durchgang durch den Na-Dampf hinter dem Spektrographenspalt auf die Wollastonplatte, so daß in der Bildebene des Spektrographen übereinander zwei senkrecht zueinander polarisierte und sich berührende Spektren beobachtet wurden. Der Polarisator konnte vom Platz des Beobachters aus mittels Schnurzug gedreht und die Drehung mit Hilfe eines Fernrohrs an einem Teilkreis abgelesen werden. Es kamen zwei Meßverfahren zur Anwendung: die Einstellung auf Gleichheit der beiden senkrecht zueinander polarisierten Teile der beiden Spektrallinien und die Einstellung auf minimale Helligkeit einer der beiden Teile (Methode der gekreuzten Nicols). Die Beobachtungsergebnisse wurden größtenteils durch subjektive Helligkeitsschätzung, zum anderen Teil photographisch-photometrisch gewonnen.

Bei kaltem Na-Rohr wurde der Nullpunkt für die Winkelmessung bestimmt und festgestellt, daß die magnetische Drehung im Glas innerhalb der Meßgenauigkeit zu vernachlässigen war. Die Lichtstärke der Anordnung war nicht sehr groß, so daß bei der Einstellung auf minimale Helligkeit über einen gewissen Winkelbereich hin keine Helligkeitsänderung wahrgenommen werden konnte. Es blieb somit nichts übrig, als durch Drehung des Polarisators nacheinander von kleinen und großen Winkelwerten kommend die Grenzen dieses Bereichs festzustellen und das Mittel der beiden Teilkreisablesungen zu nehmen. Dieses Verfahren ist nicht ganz einwandfrei, und eine genaue Überlegung zeigt, daß in unserem Falle auf diese Weise die Winkel voraussichtlich zu klein gemessen werden; die Beobachtungsergebnisse ließen jedoch einen derartigen Meßfehler, dessen Einfluß mit abnehmender Größe der Drehung wächst, nicht mit Sicherheit erkennen.

§ 3. Meßergebnisse. Die folgende Tabelle bringt eine Zusammenstellung der Meßergebnisse, soweit die gemessenen Winkel größer als 45° sind; für die kleineren Winkel ist die Meßunsicherheit zu groß, als daß man sich auf die Zahlwerte im einzelnen verlassen könnte.

Tabelle 2.

Nr.	Temp. *) °C	Feldstärke Gauß	φ_{D_1}	φ_{D_2}	$\varphi_{D_2}/\varphi_{D_1}$	$\Re_{D_2}/\Re_{D_1}$
1	218	5500	120,9	47,6	2,54	2,11
2	220	7000	121,2	45,1	2,69	2,24
3	231	9200	136,6	53,6	2,55	2,13
4	231	4650	244,0	97,0	2,52	2,10
5	239	7200	237,4	97,1	2,45	2,04
6	242	8550	198,8	79,3	2,50	2,08
7	242	7200	251,5	111,4	2,25	1,88
8	242	6650	281,4	114,4	2,45	2,04
9	242	5500	324,4	131,7	2,48	2,07
					Mittelwert	$2{,}07_7$

*) Dem Temperaturintervall 218 bis 240° entspricht eine ungefähre Änderung der Dampfdichte im Verhältnis 1 : 3.

Man überzeugt sich zunächst leicht, daß die bei konstanter Dampfdichte in Abhängigkeit von der Feldstärke gemessenen Drehwinkel der Feldstärke umgekehrt proportional sind. Rechnet man alsdann unter Benutzung dieses theoretisch begründeten Gesetzes alle bei verschiedenen Dampfdichten gemessenen Drehwinkel auf eine gemeinsame Feldstärke um, so streuen die umgerechneten Werte als Funktion der reziproken Temperatur graphisch dargestellt in verständlichen Grenzen um eine Gerade mit der Neigung der Dampfdruckgeraden. Damit ist auch gezeigt, daß die theoretisch geforderte Proportionalität der Minimumdrehungen mit der Dampfdichte erfüllt ist. Ein näheres Eingehen auf diese Prüfung erübrigt sich. In Kolonne 7 sind die aus den Verhältnissen der Minimumdrehungen der beiden *D*-Linien (Kolonne 6) nach Formel (8), § 4 berechneten Verhältnisse der den Linien entsprechenden Resonatorenzahlen angegeben. Der Mittelwert 2,08 stimmt so gut, als man in Ansehung der Beobachtungsgenauigkeit und der geringen Zahl der Beobachtungen erwarten kann, mit den verläßlichsten Bestimmungen dieser Größe überein.

Genau besehen ist die Bildung des Mittelwertes aus den Daten der Tabelle 2 nicht ganz einwandfrei. Die Daten der Tabelle bedeuten ein Anwachsen der Werte mit abnehmender Temperatur, das sich in den in der Tabelle nicht aufgenommenen unsicheren Messungen bei tieferen Temperaturen weiter fortsetzt. Dieser systematische Gang hat zweifellos

Tabelle 3.

Beobachter		$\mathfrak{R}_{D_2}/\mathfrak{R}_{D_1}$	Methode
D. Roschdestwenski	1912	1,95 — 2,09 Gang mit der Dampfdichte	Anomale Dispersion
Chr. Füchtbauer u. Schell	1913	2,03	Absorption
H. Senftleben	1915	2,06 ± 0,13	Magnetorotation außerhalb der Zeemankomponenten
R. Minkowski	1921	2,03 ± 0,09	
D. Roschdestwenski	1926	1,98 ± 0,02	Anomale Dispersion

in der zu großen Breite der eingestrahlten D-Linien seine Ursache. Die Ränder der Linien greifen über den Bereich der Minimumdrehung hinaus und erfahren eine größere magnetische Drehung als die Mitte (vgl. Fig. 1). Nach § 4, Gleichung (9) wird dadurch die D_2-Linie stärker betroffen als die D_1-Linie, so daß das Verhältnis der beobachteten Minimumdrehungen zu groß herauskommt. Es lassen sich jedoch nicht leicht numerische Werte für eine Korrektion angeben. Andererseits begrenzen die Zeemankomponenten des drehenden Natriumdampfes durch Absorption den zur Beobachtung gelangenden Spektralbereich, so daß die störenden Ränder der eingestrahlten Linien in dem Maße unterdrückt werden, als die Breite der Zeemankomponenten mit wachsender Dampfdichte zunimmt. Dementsprechend und mit Rücksicht auf die größere Genauigkeit, mit der die größeren Winkel gemessen sind, besitzen die Werte in der unteren Hälfte der Tabelle das größere Gewicht. Der angegebene Mittelwert ist also voraussichtlich ein wenig zu hoch, doch würde die Unterdrückung der ersten Werte allzu willkürlich sein.

§ 4. Berechnung der Minimumdrehung. Die Drehung der Polarisationsebene läßt sich durch die bekannte Fresnelsche Formel

$$\varphi = \frac{\omega l}{2c}(n_- - n_+) \tag{1}$$

auf Unterschiede in den Brechungsexponenten n_- und n_+ für $\pm$-zirkularpolarisiertes Licht in dem optisch drehenden Medium zurückführen. Aus der Voigtschen Theorie der Begleiterscheinung des normalen longitudinalen Zeemaneffekts folgt, daß man die Refraktion des magnetisierten Dampfes für $\pm$-zirkularpolarisiertes Licht in ausreichender Näherung erhält, wenn man in die gewöhnliche Dispersionsformel

$$n = n_0 - \frac{\varrho}{4 n_0 \omega_0 (\omega - \omega_0)} \tag{2}$$

an Stelle der ursprünglichen Eigenfrequenz ω_0 die Eigenfrequenzen der $\pm$-zirkularpolarisierten Zeemankomponenten $\omega_0 \mp \mu_0$ einsetzt.

$$n_{\pm} = n_0 - \frac{\varrho}{4 n_0 \omega_0 [\omega - (\omega_0 \pm \mu_0)]} = n_0 - \frac{\varrho}{4 n_0 \omega_0 (\mu \mp \mu_0)}. \quad (3)$$

$$\varrho = \frac{4\pi e^2}{m} \cdot \mathfrak{N},$$

$\mathfrak{N}$ Anzahl der Dubletts mit der Eigenfrequenz ω_0 im cm³ des Dampfes,

$\omega_0 : \frac{2\pi c}{\lambda_0}$ Eigenfrequenz des nicht magnetisierten Dampfes,

$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ Beobachtungsfrequenz,

$\mu = \omega - \omega_0$,

$\mu_0 = -\frac{e}{2mc} H$ normale Zeemanaufspaltung.

Unter Beachtung der theoretisch begründeten Tatsache, daß sich die durch mehrere Eigenfrequenzen hervorgerufenen Refraktionen additiv überlagern, läßt sich dieses Verfahren auch auf anomale Zeemaneffekte übertragen. In diesem Falle treten an Stelle der *einen* +-zirkularpolarisierten Komponente im Abstand $+ \mu_0 i +$ zirkularpolarisierte Komponenten in verschiedenen Abständen und verschiedenen Intensitäten auf, und entsprechend i—-zirkularpolarisierte Komponenten. Das Aufspaltungsbild ist im allgemeinen bezüglich der Lage und Intensität der Komponenten symmetrisch zur feldfreien Linie. Gibt man die Aufspaltung der Einzelkomponenten in Bruchteilen p_i der normalen Zeemanaufspaltung μ_0 und die Intensitäten in Bruchteilen r_i der Gesamtintensität aller +- bzw. —-zirkularpolarisierten Komponenten an, so erhält man:

$$n_{\pm} = n_0 - \frac{\varrho}{4 n_0 \omega_0} \sum \frac{r_i}{\mu \mp \mu_0 p_i}. \quad (4)$$

Nach obiger Festsetzung ist $\sum r_i = \sum r_i^+ = \sum r_i^- = 1$. Bei normalem Zeemaneffekt ist $i = 1$, $r_i = 1$, $p_i = 1$. Setzt man den Ausdruck (4) in (1) ein, so erhält man:

$$\varphi = \frac{\varrho l \mu_0}{4 c n_0} \sum \frac{p_i r_i}{\mu^2 - \mu_0^2 p_i^2}. \quad (5)$$

Für Licht von der Frequenz ω_0 folgt daraus die negative Minimumdrehung, wenn man $\mu = 0$ setzt.

$$\varphi_0 = -\frac{\varrho l}{4 c n_0 \mu_0} \sum \frac{r_i}{p_i} \quad (6)$$

und für die nächstbenachbarten Frequenzen $\mu^2 < \mu_0^2 p_i^2$

$$\varphi = -\frac{\varrho l}{4 c n_0 \mu_0}\left[\sum \frac{r_i}{p_i} + \frac{\mu^2}{\mu_0^2}\sum \frac{r_i}{p_i^3} + \cdots\right]. \tag{7}$$

Da die relativen Intensitäten r_i und die relativen Ausspaltungen p_i aus der Theorie des anomalen Zeemaneffekts bekannt sind, läßt sich die Summe $\sum \frac{r_i}{p_i}$ für jeden Ausspaltungstyp ausrechnen: wir wollen sie magnetooptische Anomalie a_0 nennen. Für normalen Zeemaneffekt ist $\sum \frac{r_i}{p_i} = 1$.

Für die in dieser Arbeit speziell interessierenden Aufspaltungen der D-Linien gelten die folgenden Daten:

Linie	Serienbezeichnung	p_i	r_i	$a_0 = \sum r_i/p_i$	$\sum r_i/p_i^3$
Na D_2 5890 Å	$^2S_{1/2} - {}^2P_{3/2}$	$^3/_3$, $^5/_3$	$^3/_4$, $^1/_4$	$^9/_{10}$	0,80
Na D_1 5896 Å	$^2S_{1/2} - {}^2P_{1/2}$	$^4/_3$	1	$^3/_4$	0,42

Man ist danach in der Lage, mit Hilfe der Formel (6) aus beobachteten Werten der Minimumdrehung φ_0 bei einem Felde H und der Schichtlänge l die Größe ϱ und damit $\mathfrak{N}$ zu berechnen. Man erhält unter Anwendung der Formel (6) für das Verhältnis der Anzahlen der Dispersionselektronen für die beiden D-Linien:

$$\frac{\varphi_{D_2}}{\varphi_{D_1}} = \frac{\varrho_{D_2}}{\varrho_{D_1}} \cdot \frac{6}{5} = \frac{\mathfrak{N}_{D_2}}{\mathfrak{N}_{D_1}} \cdot \frac{6}{5}. \tag{8}$$

Zum Abschluß ist noch der Einfluß zu betrachten, der durch die endliche Breite der bei unseren Versuchen eingestrahlten Linien auf das gemessene Intensitätsverhältnis entsteht. Als Diskussionsgrundlage erhält man mit Formel (7)

$$\frac{\varphi_{D_2}}{\varphi_{D_1}} = \frac{\varrho_{D_2}}{\varrho_{D_1}} \frac{^9/_{10}\left(1 + \frac{\mu^2}{\mu_0^2} \cdot 0{,}89\right)}{^3/_4\left(1 + \frac{\mu^2}{\mu_0^2} \cdot 0{,}56\right)}. \tag{9}$$

Man ersieht daraus, daß der Einfluß endlicher Werte von μ auf die Drehung φ_{D_2} von größerem Einfluß ist als auf die Drehung φ_{D_1}, so daß bei einer Umrechnung nach Formel (8) das Intensitätsverhältnis zu groß herauskommen kann.

Herrn Prof. Dr. W. Gerlach danke ich für die Bereitstellung der Hilfsmittel seines Instituts, Herrn cand. phys. G. Reiff für seine Hilfe bei der Ausführung der Versuche.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens.

Von **K. Hedfeld** und **P. Lueg** in Bonn.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juni 1932.)

Die Rotationsschwingungsbanden des Acetylens werden im Spektralbereich 11000 bis 5000 Å mit großer Dispersion (2,6 Å/mm) und mit Schichtdicken bis zu 24 m photographiert. Insgesamt werden acht Absorptionsbanden festgestellt bei $\lambda\lambda$ 10372, 10166, 9600, 8617, 8483, 7886, 6408 und 5425, die außer der sehr schwachen Bande bei 9600 Å alle ausgemessen und durch Aufstellung von Kombinationsbeziehungen analysiert werden. Sämtliche Banden sind vom gleichen Typus und bestehen aus einfachen *P*- und *R*-Zweigen, deren Linien dem Kernspin $^1/_2$ der Wasserstoffatome entsprechend einen Intensitätswechsel von 1 : 3 zeigen. Ferner werden alle Banden mit Hilfe der bereits bekannten fünf Eigenfrequenzen des Acetylenmoleküls eingeordnet.

Die im folgenden benutzten Aufnahmen sind von dem einen von uns (Lueg) hergestellt und erweitern die früheren[1]) wesentlich durch Benutzung größerer Schichtdicken. Als Absorptionsrohr diente ein dünnwandiges Eisenrohr von 25 cm lichter Weite und 6 m Länge mit aufgekitteten Glasscheiben, sowie zwei Ansatzstutzen zum Ein- und Ausströmen des Gases. Als kontinuierliche Lichtquelle wurde wieder eine 7,5 Amp.-Wolframpunktlichtlampe benutzt, deren Licht mit Hilfe einer langbrennweitigen Linse und zweier Spiegel viermal, oberhalb 1 μ mittels eines Oberflächenspiegels zweimal durch das Rohr geschickt wurde. Eine zweite Linse erzeugte ein Bild der weißglühenden Wolframanode auf dem Spalt eines lichtstarken 6,4 m-Gitters. Die Aufnahmen wurden bei strömendem Gas und Atmosphärendruck gemacht, wobei das Acetylen einer handelsüblichen Bombe ohne Vorbehandlung entnommen wurde. Im Absorptionsrohr befindliches Chlorcalcium absorbierte den H_2O-Dampf.

Ein weiterer Fortschritt dieser Untersuchung gegenüber der früheren besteht in der Verwendung eines neuen Sensibilisators (Xenocyanin), der es gestattet, an dem benutzten Gitter in Absorption bis etwa 1,2 μ schleierfrei zu photographieren. Allerdings beträgt die Belichtungszeit dabei an der langwelligen Grenze 24 Stunden, während bei etwa 1 μ 8 Stunden erforderlich sind. Die photographischen Platten für das Spektralgebiet 0,8 bis 0,7 μ wurden in der üblichen Weise mit Allocyanin und Ammoniak

[1]) K. Hedfeld u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **64**, 151—161, 1930.

sensibilisiert. Zwischen 0,7 und 0,5 μ genügten käufliche panchromatische Agfaplatten bei Belichtungszeiten von wenigen Stunden.

Die Spektren höherer Ordnungen wurden durch Zeissfilter ausgeblendet. Als Meßnormalen dienten soweit wie möglich die internationalen Eisennormalen und im übrigen gut definierte Eisenlinien höherer Ordnung, die auf jede Platte durch Schlitzblenden in schmalen Streifen mit aufgenommen wurden. Die Meßgenauigkeit schwankt von starken zu schwachen Absorptionslinien; sie liegt im Hinblick auf die Spaltbreite in der Nähe von 0,1 Å.

Im Ultraroten oberhalb 2,5 μ haben Burmeister[1]), Coblentz[2]) und zuletzt mit der größeren Dispersion eines Gitters Levin und Meyer[3]) das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens untersucht. Die von den letztgenannten Autoren veröffentlichten Ergebnisse werden von uns im folgenden der Vollständigkeit halber zum Vergleich herangezogen. Ferner hat Dreisch[4]) eine Absorptionsbande des Acetylens bei 1,5 μ gefunden, und Frl. Stansfeld[5]) fand bei provisorischen Messungen einige weitere im kurzwelligen Ultrarot bei 2,14, 1,18 und 1,04 μ, wie bereits in den früheren Veröffentlichungen von Mecke[6]) und Hedfeld und Mecke[7]) erwähnt wurde. An diese Ultrarotmessungen mit thermischen Apparaten schließt sich die vorliegende photographische Untersuchung unmittelbar an.

Insgesamt wurden in dem untersuchten Gebiet acht Absorptionsbanden des Acetylens photographiert, und zwar bei $\lambda\lambda$ 10372, 10166, 9600, 8617, 8483, 7886, 6408, 5425, wobei diese Wellenlängen die Mitte jeder Bande angeben. Außer der sehr schwachen Bande bei 9600 konnten alle ausgemessen und durch Aufstellen von Kombinationsbeziehungen analysiert werden.

Die Aufnahmen oberhalb 1 μ zeigen bei einer Schichtdicke von 12 m zwei starke Absorptionsbanden bei 10372 und 10166 Å. Die langwelligere (Fig. 1) wird dabei von einer weiteren Acetylenbande so stark überlagert, daß ihre richtige Analyse unmöglich gewesen wäre, wenn nicht bei späteren Aufnahmen mit weniger Acetylen im Absorptionsrohr nur eine Bande einwandfrei meßbar und eindeutig analysierbar mit der Mitte bei 10372 Å aufgetreten wäre (Fig. 2).

---

[1]) W. Burmeister, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 589, 1913.
[2]) W. W. Coblentz, Publ. Carnegie Inst. of Washington **35**, 1905.
[3]) A. Levin u. Ch. F. Meyer, Journ. Opt. Soc. Amer. **16**, 137, 1928.
[4]) Th. Dreisch, ZS. f. wiss. Photogr. **23**, 102, 1927.
[5]) Unveröffentlichte Messungen (nach persönlicher Mitteilung).
[6]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **64**, 173, 1930.
[7]) K. Hedfeld u. R. Mecke, s. l. c.

Die intensive Bande bei 10166 Å veranschaulicht Fig. 3.

Die Acetylenbande bei 9600 Å ist auf unseren Aufnahmen mit 24 m Schichtdicke zwar mit Sicherheit als solche zu erkennen, indes reicht die Stärke der Absorptionslinien nicht, so daß hier eine noch größere Schichtdicke durchstrahlt werden müßte, wenn diese Bande einwandfrei meßbar

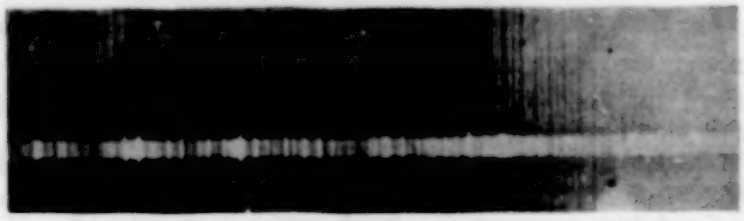


Fig. 1.
Bande 10372 (überlagert).

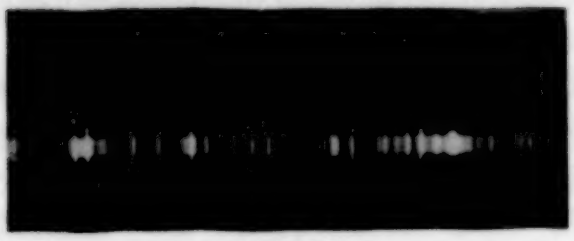


Fig. 2.
Bande 10372 (nicht überlagert).

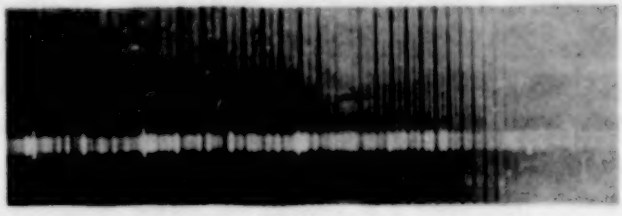


Fig. 3.
Bande 10166.

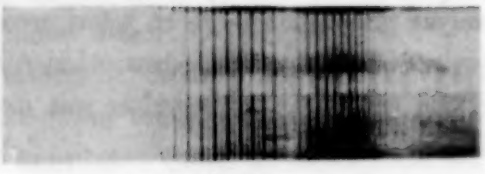


Fig. 4.
Bande 7886.

sein soll. Es sei hier erwähnt, daß eine Druckerhöhung des Gases nicht zum Ziele führt, weil die Bandenlinien dann, wie wir finden, unscharf werden.

Bei der Bande 8617, die in der früheren Untersuchung mit 6 m Schichtdicke nur teilweise meßbar photographiert wurde, reichte die jetzt an-

gewandte Schichtdicke von 24 m vollkommen aus. Auch diese Bande ist von anderen Absorptionslinien überlagert, die vielleicht einer weiteren Acetylenbande zukommen, doch gelang es uns hier trotzdem, die zu einer Bande gehörigen Linien mit Sicherheit herauszufinden und einzuordnen.

Von der schwachen Acetylenbande 8483 können wir, abgesehen von mehreren schwachen Linien des *R*-Zweiges, eine größere Anzahl von Linien angeben, die sich eindeutig im *P*- und *R*-Zweig einordnen lassen.

Obwohl die sehr intensive Bande bei 7886 bereits bei der ersten photographischen Untersuchung gut meßbar erhalten wurde, ist sie jetzt nochmals mit 24 m Schichtdicke aufgenommen worden, um die früher beobachteten schwachen Andeutungen weiterer Banden an ihren beiden Seiten näher zu untersuchen. Wie Fig. 6 zeigt, sind jene schwachen Bandenlinien jedoch wahrscheinlich nur „gestörte" Ausläufer der Bande 7886. Eine genaue Untersuchung dieser „Störungen" soll hier später durchgeführt werden; denn auch in anderen Banden treten ähnliche Anomalien auf.

Tabelle 1. Bande 10372.

J	*R*-Zweig		ν_0	*J*	*P*-Zweig		ν_0
	λ	Int.			λ	Int.	
0	10371,19	1,5	9642,10	0	10373,78	1	9639,68
1	68,81	2,5	44,31	1	—	—	—
2	66,24	2	46,70	2	10378,76	2	9635,06
3	63,95	7	48,83	3	81,50	6,5	32,52
4	61,47	3	51,14	4	83,96	3	30,27
5	59,29	8,5	53,17	5	86,68	7	27,72
6	57,09	3	55,22	6	89,23	3	25,35
7	54,77	10	57,38	7	92,08	8	22,71
8	52,65	3	59,36	8	95,04	4	19,97
9	50,64	10	61,24	9	97,84	8	17,38
10	48,37	3	63,36	10	10400,74	3	14,70
11	46,37	9,5	65,23	11	03,58	3	12,08
12	44,50	2,8	66,97	12	06,70	3	09,19
13	42,39	8,5	68,94	13	09,77	7,5	06,36
14	40,38	2,5	70,82	14	12,95	3,5	03,43
15	38,68	7,5	72,41	15	15,83	7	00,77
16	36,77	2	74,20	16	18,97	3	9597,88
17	34,95	7	75,91	17	22,33	6	94,78
18	33,28	0	77,47	18	25,48	2	91,88
19	31,56	6	79,08	19	28,59	5,5	89,02
20	29,89	1,5	80,65	20	32,07	4	85,83
21	28,10	5	82,32	21	35,20	4,5	82,95
22	26,64	1	83,69	22	38,39	2	80,02
23	25,21	2	85,03	23	42,44	3	76,31
24	22,00	3,5	88,04	24	43,88	1	74,99
25	19,65	1	90,25	25	45,61	1	73,40

Tabelle 2. Bande 10166.

J	R-Zweig		ν_0	J	P-Zweig		ν_0
	λ	Int.			λ	Int.	
0	10165,22	0	9837,46	0	10167,49	1	9835,26
1	62,99	4	39,62	1	70,29	3	32,56
2	60,87	2,5	41,68	2	72,50	2	30,43
3	58,50	6	43,97	3	75,21	5	27,81
4	56,10	3	46,30	4	77,76	3	25,34
5	53,95	7,5	48,38	5	80,25	6,5	22,94
6	51,96	3	50,31	6	82,75	2	20,53
7	49,73	9,5	52,48	7	85,61	7	17,77
8	47,72	3	54,43	8	88,32	3	15,16
9	45,60	10	56,49	9	91,03	8,5	12,24
10	43,50	3	58,53	10	94,05	3	09,64
11	41,80	9	60,18	11	96,79	8,5	07,01
12	39,80	3	62,13	12	99,71	3	04,20
13	37,96	8	63,92	13	10202,47	8	01,55
14	36,05	2,5	65,78	14	05,62	2,5	9798,51
15	34,35	6	67,43	15	08,46	7	95,80
16	32,95	2	68,79	16	11,39	2,5	92,99
17	30,96	5	70,73	17	14,55	6	89,96
18	28,16	1,5	73,46	18	17,61	2	87,02
19	27,66	3	73,95	19	20,93	4,5	83,85
20	26,25	1	75,32	20	23,75	1,5	81,15
21	24,65	2,5	76,88	21	27,23	3	77,91
22	22,70	1,5	78,79	22	30,32	2	74,87
23	21,67	1,5	79,79	23	34,05	1,5	71,30
24	19,79	0,7	81,63	24	35,82	1	69,61

Tabelle 3. Bande 8617.

J	R-Zweig		ν_0	J	P-Zweig		ν_0
	λ	Int.			λ	Int.	
0	8616,92	2	11601,89	0	8618,98	1	11599,11
1	15,14	4	04,28	1	20,29	2	97,35
2	—	—	—	2	22,00	5	95,05
3	11,91	5	08,64	3	23,79	6	92,77
4	10,02	4	11,19	4	26,07	1	89,58
5	08,57	9	13,14	5	27,43	10	87,75
6	07,19	5	15,00	6	29,50	3	84,97
7	05,63	10	17,11	7	31,28	9	82,58
8	04,09	5	19,19	8	33,52	5	79,58
9	02,89	10	20,81	9	35,32	10	77,16
10	01,15	8	23,16	10	37,43	5	74,34
11	8599,78	9	25,01	11	39,41	10	71,69
12	98,45	5	26,81	12	41,39	5	69,03
13	97,09	6	28,65	13	43,48	8	66,24
14	95,65	5	30,59	14	45,62	4	63,38
15	94,33	4,5	32,38	15	47,78	4	60,49
16	93,16	4	33,96	16	49,31	5	58,44
17	91,23	2,5	36,58	17	51,48	3	55,55
18	89,39	1,5	39,08	18	53,34	10	53,06
19	—	—	—	19	55,80	1	49,78
20	87,08	1	42,21	20	57,26	2	47,83
21	84,34	1	45,93	21	58,05	4	46,78

Tabelle 4. Bande 8483.

J	R-Zweig		ν_0	J	P-Zweig		λ_0
	λ	Int.			λ	Int.	
0	—	—	—	0	8484,62	0,8	11782,79
1	8481,26	1,5	11787,46	1	86,42	1,5	80,29
2	79,80	1	89,49	2	88,36	0,8	77,60
3	77,97	5	92,03	3	90,10	3	75,19
4	—	—	—	4	92,21	1	72,26
5	74,94	7	96,26	5	93,41	4	70,60
6	—	—	—	6	95,55	1	67,64
7	72,35	8	99,86	7	97,02	7	65,60
8	—	—	—	8	99,39	1,5	62,32
9	69,43	9	11803,93	9	8501,15	7	59,89
10	—	—	—	10	03,39	1	56,79
11	67,22	6,5	07,01	11	04,94	7	54,65
12	—	—	—	12	07,87	1	50,60
13	64,63	5	10,62	13	09,35	4	48,56
14	—	—	—	14	12,19	1	44,62
15	62,63	3	13,41	15	13,87	3,5	42,31
16	—	—	—	16	16,50	1	38,68
17	60,36	2	16,58	17	17,97	2	36,66
18	—	—	—	18	20,80	1	32,76
19	58,62	1,5	19,01	19	23,18	1	29,48
20	—	—	—	20	26,51	0,5	24,91
21	55,03	1	24,03	21	28,36	1	22,36

Die beiden kurzwelligsten von uns photographierten Acetylenbanden bei 6408 und 5425 wurden ebenfalls mit 24 m Schichtdicke erhalten. Während die langwelligere von ihnen sehr deutlich erscheint, können von der anderen wenigstens die intensivsten Linien mit einiger Sicherheit gemessen und eingeordnet werden.

Die Tabellen 1 bis 7 enthalten die Wellenlängen in Luft, die einigermaßen geschätzten Intensitäten und die aufs Vakuum reduzierten Wellenzahlen pro Zentimeter der von uns gemessenen Linien, die in P- und R-Zweige eingeordnet sind.

Um eine leicht übersichtliche Zusammenstellung des bisher gesicherten Meßmaterials der Rotationsschwingungsbanden des Acetylens zu geben, haben wir in Fig. 5 die von Levin und Meyer mit großer Dispersion gemessenen Banden bei 13,7, 7,5 und 3 μ mit den von uns bei 10372, 10166, 8617, 8483, 6408 und 5425 Å photographierten in einheitlichem Frequenzmaßstab untereinander gezeichnet. Die Länge der Linien stellt dabei die in jeder Bande geschätzten Intensitäten dar. Aus der graphischen Darstellung ersieht man zunächst, daß sämtliche bisher genauer ausgemessenen zehn Acetylenbanden außer der langwelligsten, bei 13,7 μ nur aus je einem

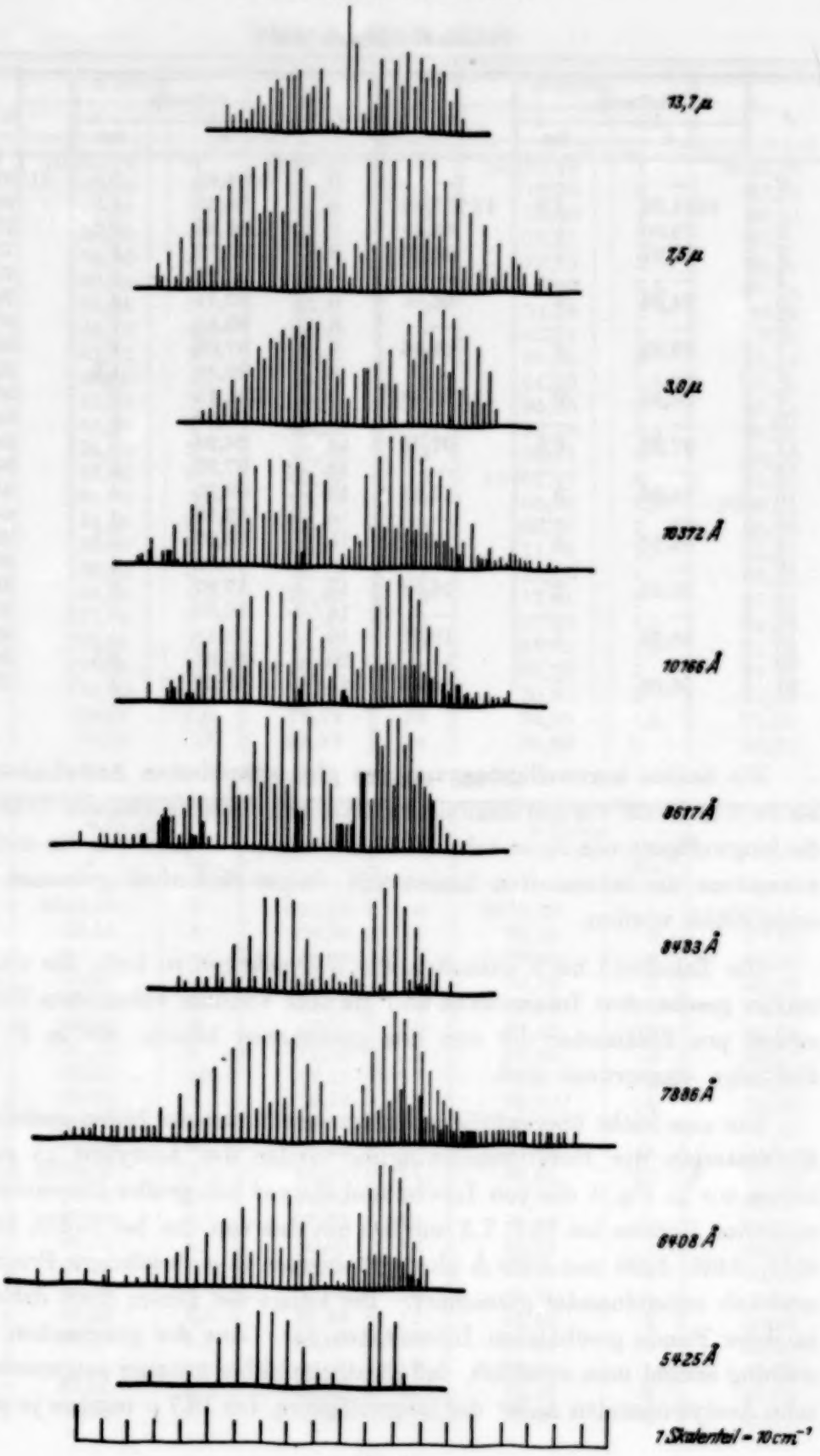

13,7 μ
7,5 μ
3,0 μ
10372 Å
10166 Å
8617 Å
8483 Å
7886 Å
8408 Å
5425 Å
1 Skalenteil = 10 cm⁻¹

Fig. 5.

Tabelle 5. Bande 7886.

J	R-Zweig		ν_0	J	P-Zweig		ν_0
	λ	Int.			λ	Int.	
0	7885,53	1	12677,98	0	7886,99	0,5	12675,62
1	84,07	3	80,31	1	88,42	2	73,32
2	82,80	1,5	82,35	2	89.92	1,5	70,93
3	81,41	4,5	84,59	3	91,40	4,5	68,53
4	80,10	2	86,70	4	93,26	2	65,93
5	78,85	7	88,71	5	94,56	6	63,46
6	77,56	2,5	90,79	6	96,25	2,5	60,76
7	76,40	9	92,67	7	97,90	8	58,11
8	75,16	3	94,67	8	99,61	3,5	55,37
9	74,07	10	96,42	9	7901,33	8,5	52,62
10	72,98	4	98,18	10	03,08	3	49,82
11	71,91	9,5	99,91	11	04,80	8	47,06
12	70,84	3	12701,63	12	06,56	2,5	44,25
13	69,80	8,5	03,31	13	08,50	7,5	41,15
14	68,61	3,5	05,23	14	10,36	2	38,18
15	67,91	7	06,36	15	12,24	7	35,18
16	66,99	2	07,85	16	14,29	1,8	31,90
17	66,15	5,5	09,20	17	16,25	3,5	28,78
18	65,27	1,5	10,63	18	18,21	1,5	25,65
19	64,37	4	12,08	19	20,22	4,5	22,43
20	63,55	1	13,41	20	22,14	1,5	19,37
21	62,73	3	14,73	21	24,38	3,5	15,81
22	61,99	1,5	15,93	22	26,08	1,2	13,10
23	61,24	2,5	17,14	23	28,78	2,5	08,81
24	60,35	1	18,58	24	30,54	1	06,01
25	59,49	3	19,97	25	31,85	1	03,93
26	58,49	1	21,59	26	33,21	1	01,77
27	57,94	1	22,48	27	35,20	1	12598,61
28	57,34	1	23,45	28	37,11	1	95,58
29	56,69	1	24,50	29	39,11	1	92,41
30	56,06	1	25,52	30	40,60	1	90,05
31	55,27	1	26,80	31	42,72	1	86,84
32	54,15	1	28,62	32	44,41	1	83,38
33	53,11	1	30,30	33	46,19	0,8	81,19
34	51,58	1	32,78	34	47,89	0,8	78,50
35	—	—	—	35	49,95	0,8	75,24
36	—	—	—	36	51,89	0,5	72,18

einfach gebauten P- und R-Zweig bestehen, dessen Linien sich mit wechselnder Stärke von dem Intensitätsminimum in der Mitte der Banden in nahezu gleichen Abständen nach beiden Seiten erstrecken. Diese einfache Struktur kann nach den bisherigen Erfahrungen nur von einem stabförmigen Molekül herrühren, das aus Symmetriegründen im wesentlichen wie ein zweiatomiges Molekül rotierend anzunehmen ist. Wir wenden daher versuchsweise die für diesen Fall geltenden Rotationsformeln und Kombinationsbeziehungen auf das Acetylenmolekül an, wie es auch in der Arbeit von Hedfeld und Mecke bereits geschehen ist. Dort sind auch weitere Einzel-

Tabelle 6. Bande 6408.

J	R-Zweig		ν_0	J	P-Zweig		ν_0
	λ	Int.			λ	Int.	
0	6407,46	0,2	15602,51	0	—	—	—
1	06,61	2,0	04,58	1	6409,32	0,7	15597,98
2	05,71	0,8	06,77	2	10,30	0,5	95,59
3	04,83	7,5	08,91	3	11,40	2,5	92,92
4	03,97	1,7	11,01	4	12,44	1,0	90,39
5	03,19	7,5	12,91	5	13,52	5,0	87,76
6	02,44	2,7	14,74	6	14,65	2,0	85,02
7	01,67	9,5	16,62	7	15,77	7,0	82,30
8	00,99	2,5	18,28	8	16,95	3,0	79,43
9	00,25	9,5	20,08	9	18,10	7,0	76,64
10	6399,57	2,5	21,74	10	19,38	3,2	73,53
11	98,93	8,5	23,30	11	20,58	7,0	70,62
12	98,30	2,0	24,84	12	21,79	2,5	67,69
13	97,70	6,5	26,31	13	23,15	6,0	64,39
14	97,24	1,0	27,43	14	24,48	2,5	61,17
15	96,67	3,5	28,83	15	25,84	5,0	57,88
16	96,12	0,8	30,17	16	27,22	2,0	54,54
17	95,65	2,5	31,31	17	28,61	4,0	51,17
18	94,81	2,0	33,37	18	30,04	1,5	47,71
19	—	—	—	19	31,51	3,0	44,16
20	—	—	—	20	33,08	2,5	40,37

Tabelle 7. Bande 5425.

J	R-Zweig		ν_0	J	P-Zweig		ν_0
	λ	Int.			λ	Int.	
1	—	—	—	1	5425,03	1	18428,04
3	—	—	—	3	26,65	1	22,47
5	5420,78	5	18442,42	5	28,03	3	17,78
7	19,65	6	46,26	7	29,90	5	11,44
9	18,14	5	51,40	9	31,69	5,5	05,38
11	—	—	—	11	33,31	5,5	18399,89
13	—	—	—	13	35,37	4,5	92,92
15	—	—	—	15	37,66	3	85,20

heiten über die Ableitung und Gültigkeit der im folgenden benutzten Formeln nachzusehen. In der Tabelle 8 sind die aus den Mittelwerten der bereits in der früheren Arbeit eingeordneten ultraroten Banden gemäß den angewandten Kombinationsbeziehungen zu bestimmenden Differenzen: $R(J-1) - P(J+1) \sim 4B''(J+\frac{1}{2})$ neben den aus unseren Banden berechneten aufgeführt. Tabelle 9 enthält ferner die Differenzen $R(J) - P(J) \sim 4B'(J+\frac{1}{2})$ derselben Banden.

Die sich aus den Werten der Tabellen 8 und 9 ergebenden $4B''$- bzw. $4B'$-Größen sollen hier der Kürze wegen nicht alle aufgeführt werden, sondern nur die sich daraus für die einzelnen Banden ergebenden

Tabelle 8. $R(J-1) - P(J+1) \sim 4\,B''(J+{}^1/_2)$.

$\left(J+\frac{1}{2}\right)$	Mittelwerte aus den ultraroten Banden 13,7 μ, 7,5 μ, 3 μ	10372	10166	8617	8483	7886	6408	5425
1,5	7,05	7,04	7,03	6,84	—	7,05	6,92	—
2,5	11,68	11,79	11,81	11,51	12,27	11,78	11,66	—
3,5	16,53	16,46	16,34	—	17,23	16,42	16,38	—
4,5	21,28	21,11	21,03	20,99	21,43	21,13	21,15	—
5,5	25,83	25,79	25,77	26,22	—	25,94	25,99	—
6,5	30,57	30,46	30,41	30,07	30,66	30,60	30,61	30,98
7,5	35,28	35,25	35,15	35,42	—	35,42	35,31	—
8,5	39,99	40,00	40,24	39,95	40,04	40,05	39,98	40,88
9,5	44,71	44,66	44,79	44,85	—	44,85	44,75	—
10,5	49,30	49,16	49,48	49,12	49,28	49,36	49,46	51,15
11,5	54,20	54,17	54,33	54,13	—	53,93	54,05	—
12,5	58,78	58,87	59,63	58,77	58,45	58,76	58,91	—
13,5	63,60	63,54	64,41	63,43	—	63,45	63,67	—
14,5	68,29	68,17	68,12	68,16	68,31	68,13	68,43	—
15,5	72,94	72,94	72,79	72,15	—	72,32	72,89	—
16,5	77,72	77,73	77,47	76,83	76,75	77,58	77,66	—
17,5	82,53	82,32	81,77	80,90	—	82,20	82,46	—
18,5	86,93	86,89	86,88	86,80	87,10	86,77	87,15	—
19,5	91,69	91,64	92,31	91,25	—	91,26	—	—
20,5	96,64	96,13	96,04	—	96,65	96,27	—	—
21,5	101,12	100,63	100,45	—	—	100,31	—	—
22,5	106,53	105,91	105,58	—	—	105,92	—	—
23,5	110,44	110,29	109,18	—	—	109,92	—	—
24,5	115,12	113,11	—	—	—	113,21	—	—

Mittelwerte. Diese sind in der folgenden Tabelle 10 mit den aufs Vakuum reduzierten Wellenzahlen der $P(0)$-Linien und den sich aus den B-Werten ergebenden Trägheitsmomenten J'' und J' für den Anfangs- und Endzustand des Moleküls zusammengestellt.

Bei der Besprechung von Fig. 8 wurde bereits darauf hingewiesen, daß die ultrarote Bande bei 13,7 μ eine Sonderstellung gegenüber den anderen einnimmt, weil sie als einzige aller bisher genauer untersuchten Rotationsschwingungsbanden des Acetylens einen intensiven Q-Zweig besitzt. Diese strukturelle Sonderheit weist schon darauf hin, daß es sich hier um eine anders geartete Schwingung im Acetylenmolekül handeln muß, als bei den anderen Banden.

Nach der neuesten Einordnung des Acetylenspektrums von Mecke[1]) handelt es sich dabei in der Tat um eine $\delta_{(a)}$-Schwingung (antisymmetrische Deformationsschwingung), während alle anderen hier besprochenen Banden als Valenzschwingungen oder Kombinationsschwingungen gedeutet werden. In der Tabelle 11 ist die von Mecke[1]) vorgeschlagene Einordnung neben

[1]) R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 1—20, 1932.

Tabelle 9. $R(J) - P(J)\ 4 \sim B'(J + {}^1/_2)$.

$\left(J + \frac{1}{2}\right)$	Mittelwerte aus den ultraroten Banden 13,7 μ, 7,5 μ, 3 μ	10273	10166	8617	8483	7886	6408	5425
0,5		2,42	2,2	—	—	2,36	—	—
1,5	7,23	—	7,06	6,93	7,17	6,99	6,60	—
2,5	11,82	11,64	11,25	—	11,89	11,42	11,18	—
3,5	16,41	16,31	16,16	15,87	16,84	16,06	15,99	—
4,5	20,40	20,90	20,96	21,61	—	20,77	20,62	—
5,5	22,99	25,45	25,44	25,39	25,69	25,25	25,15	24,64
6,5	30,35	29,87	29,78	30,03	—	30,03	29,72	—
7,5	35,45	34,67	34,71	34,53	34,26	34,56	34,32	34,82
8,5	39,99	39,39	39,27	39,61	—	39,30	38,85	—
9,5	44,67	43,86	44,25	43,65	44,06	43,80	43,44	46,02
10,5	49,44	48,66	48,89	48,82	—	48,36	48,21	—
11,5	53,96	53,15	53,17	53,32	52,36	52,85	52,68	—
12,5	58,76	57,78	57,93	57,78	—	57,38	57,15	—
13,5	63,86	62,58	62,37	62,41	61,06	62,16	61,92	—
14,5	68,30	67,39	67,27	67,21	—	67,05	66,26	—
15,5	73,00	71,64	71,63	71,89	71,10	71,18	70,95	—
16,5	77,67	76,32	76,80	75,52	—	75,95	75,63	—
17,5	82,26	81,13	80,77	81,03	79,92	80,42	80,14	—
18,5	87,08	85,59	86,44	86,02	—	84,98	85,66	—
19,5	91,59	90,06	90,10	—	89,53	89,65	—	—
20,5	96,44	94,82	94,17	94,58	—	94,04	—	—
21,5	101,25	99,37	98,97	99,15	101,67	98,92	—	—
22,5	106,03	103,67	103,92	—	—	102,83	—	—
23,5	110,67	108,72	108,49	—	—	103,33	—	—
24,5	115,25	113,13	112,02	—	—	112,57	—	—
25,5	119,86	116,85	—	—	—	116,04	—	—
26,5	124,58	—	—	—	—	119,82	—	—
27,5	129,09	—	—	—	—	123,87	—	—
28,5	—	—	—	—	—	127,87	—	—
29,5	138,39	—	—	—	—	132,09	—	—
30,5	143,27	—	—	—	—	135,47	—	—
31,5	147,95	—	—	—	—	139,96	—	—

Tabelle 10.

Bande	ν_0	B''	B'	$J'' \cdot 10^{40}$	$J' \cdot 10^{40}$	Mittelwerte $J'' \cdot 10^{40}$	Mittelwerte $J' \cdot 10^{40}$
13,7 μ	729,27	1,18	1,18	23,43	23,43		
7,5	1328,50	1,18	1,18	23,43	23,43		
3,0	3276,85	1,17	1,17	23,63	23,63		
λ 10372	9639,68	1,17	1,16	23,63	23,84		
10166	9835,26	1,17	1,15	23,63	24,04		
8617	11599,11	1,17	1,16	23,63	23,84	23,51	23,82
8483	11782,79	1,18	1,16	23,43	23,84		
7886	12675,62	1,16	1,14	23,84	24,25		
6408	15600,02	1,18	1,14	23,43	24,25		
5425	18430,25	1,20	1,17	23,04	23,63		

Tabelle 11.

Bande	ν_0	Einordnung	
		nach Mecke [1]	nach Hedfeld und Lueg (Bezeichnung nach Mecke)
13,7 μ	729,27	$\delta_{(a)}$	—
7,53	1328,5	$\delta_{(a)} + \delta_{(s)}$	—
3,78	2643,2	$\nu_{(s)} - \delta_{(a)}$	—
3,75	2669,7	$\nu_{(a)} - \delta_{(s)}$	—
3,72	2683,0	?	—
3,70	2702,2	$\delta_{(a)} + \nu_{2(s)}$	—
3,05	3276,85	$\nu_{(a)}$	$\nu_{(a)}$
2,56	3897,9	$\nu_{(a)} + \delta_{(s)}$	—
2,44	4092,0	$\nu_{(s)} + \delta_{(a)}$	—
2,14	4690	$\nu_{1(s)} + \delta_{(a)} + \delta_{(s)}$	—
1,9	5250	$\nu_{(a)} + \nu_{2(s)}$	—
1,54	6500	$\nu_{(a)} + \nu_{1(s)}$	$2\,\nu_{(a)}$
1,18	8450 (?)	$\nu_{(a)} + \nu_{1(s)} + \nu_{2(s)}$	$\nu_{(a)} + \nu_{1(s)} + \nu_{2(s)}$
1,0372	9639,68	—	$3\,\nu_{(a)}$
1,0166	9835,26	—	$3\,\nu_{(a)}$ ohne Verstimmung
0,96	10400	—	$2\,\nu_{(a)} + 2\,\nu_{2(s)}$
0,8617	11599,11	$3\,\nu_{(a)} + \nu_{2(s)}$	$3\,\nu_{(a)} + \nu_{2(s)}$
0,8483	11782,79	—	$4\,\nu_{(a)} - \delta_{(a)}$
0,7886	12675,62	$4\,\nu_{(a)}$	$4\,\nu_{(a)}$
0,6408	15600,02	—	$5\,\nu_{(a)}$
0,5425	18430,25	—	$6\,\nu_{(a)}$

den aus unseren Messungen sich ergebenden Änderungen und Erweiterungen enthalten. Bezüglich der Terminologie verweisen wir auf die zitierten Arbeiten von Mecke.

Die Bande bei 1,54 μ wird von Mecke als $\nu_{(a)} + \nu_{1(s)}$ gedeutet; doch paßt diese, wie er auch selbst schreibt, besser als zweites Glied in die Reihe der Oberschwingungen der Grundfrequenz bei 3,05 μ. Bildet man nämlich für die Nullinien der Banden bei 3,05, 1,54 μ, $\lambda\lambda$ 10372, 8617, 7886, 6408 und 5425 den Ansatz: $\nu = n\nu_0 + an^2$, worin ν_0 die Grundfrequenz (Bande bei 3,05 μ) ist, n die Ordnungszahl der Oberschwingung (2, 3, 4, 5, 6) und $a = 49$ die sogenannte „Verstimmung" bedeutet, so stellt diese Formel bis auf wenige Frequenzeinheiten genau ohne eine systematische Abweichung das System der von uns als $\nu_{(a)}$, $2\,\nu_{(a)}$, $3\,\nu_{(a)}$, $4\,\nu_{(a)}$, $5\,\nu_{(a)}$ und $6\,\nu_{(a)}$ eingeordneten Banden dar. Bedenkt man ferner, daß die Nullinienfrequenz der Bande bei 3 μ

[1] R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 1—20, 1932.

wegen starker Überlagerung nicht genau bestimmt werden kann, und daß die Bande bei 1,54 μ nur mit kleiner Dispersion gemessen ist, so erklären sich die verhältnismäßig kleinen Abweichungen von obiger Formel. Obwohl nach dem von Dennison[1]) aufgestellten Auswahlprinzip eine $2\,\nu_{(a)}$-Schwingung nicht auftreten sollte, möchten wir die Bande bei 1,54 μ wegen obiger Gesetzmäßigkeit doch als solche deuten, solange nicht weitere Tatsachen eine andere Deutung verlangen. Bei näherer Betrachtung der hier behandelten Acetylenbanden ist die auffällige Tatsache festzustellen, daß die Nullinienfrequenz der Bande bei 10166 Å fast genau das Dreifache der Grundfrequenz bei 3 μ beträgt, so daß hier die für die anderen Oberschwingungen gefundene „Verstimmung" nicht vorliegt.

Zum Schluß sei noch kurz auf eine weitere Merkwürdigkeit hingewiesen. Wie man aus den Tabellen 1 bis 7 und den diesen entsprechenden Figuren sehen kann, fehlt in keiner von den stärkeren Absorptionsbanden die Nullinie P (0), d. h. die Linie des rotationslosen Zustandes, wie es in den Rotationsschwingungsspektren zweiatomiger Moleküle der Fall ist. Für dieses Auftreten der Nullinie, die übrigens auch in der Bande bei 7,5 μ von Levin und Meyer gefunden wurde, können wir noch keine befriedigende Erklärung geben.

Für die experimentellen Untersuchungen standen uns Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung, wofür wir an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

---

[1]) D. M. Dennison, Rev. of Mod. Phys. 3, 280, 1931.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit $2P-1S$ des Natriums durch absolute Intensitätsmessungen an Flammen.

Von **E. F. M. van der Held**[1]) und **L. S. Ornstein** in Utrecht.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1932.)

Es werden Versuche zur direkten Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit durch Vergleich der Lichtintensität mit absolut geeichten Lichtquellen mitgeteilt. Die Fehlerquellen in früheren Versuchen werden aufgesucht und eine passende Korrektion angebracht. Durchschnittlich wird für die Übergangswahrscheinlichkeit $2P-1S$ des Natriums gefunden: $0{,}62 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$.

Einleitung. In einer früheren Arbeit[2]) sind vorläufige Untersuchungen über denselben Gegenstand mitgeteilt. In kurzem war der Gang der Untersuchungen der folgende:

Zunächst wird die Absolutintensität einer Quarzquecksilberlampe für die grüne Linie mit einer Thermosäule gemessen. Dann wird photographisch die Natriumflamme mit dem gelben Lichte einer nach der Methode von Ornstein relativ geeichten Nitralampe und diese für das Grün mit der grünen Linie der Quecksilberlampe verglichen.

Messungen der Zahl der Atome in der Flamme und ihrer Temperatur ermöglichen die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit, vorausgesetzt, daß keine Selbstumkehrung mehr auftritt und die Flamme nach den von Einstein aufgestellten Beziehungen strahlt. Das Ergebnis dieser Untersuchungen war eine Übergangswahrscheinlichkeit von

$$2 \cdot 10^7\,\mathrm{sec}^{-1},$$

also ein etwa dreimal kleinerer Wert als die Theorie erwarten ließ und durch mehrere Untersuchungen auf indirektem Wege auch gefunden ist.

Die Einzelstufen der Untersuchungen wurden alsdann mit anderen Meßmethoden zwecks Auffindung eventueller Fehlerquellen wiederholt. Die Ergebnisse werden in der vorliegenden Arbeit mitgeteilt.

Die Vergleichslichtquelle. Statt der Quecksilberlampe wurde jetzt eine Wolframbandlampe geeicht[3]). Diese Eichung geschah zur Kontrolle nach zwei Methoden.

---

[1]) E. F. M. van der Held, Dissertation Utrecht 1932.

[2]) Ann. d. Phys. (4) **85**, 953, 1928.

[3]) L. S. Ornstein, D. Vermeulen u. E. F. M. van der Held, Journ. Opt. Soc. Amer. **20**, 573, 1930; Electrotechniek (Holländisch), 3. September 1930.

Nach der ersten Methode wird die Intensität eines bekannten Teiles des sichtbaren Spektrums bestimmt. Hierzu wird ein mit Kupfersulfat- und Chininsulfatlösung gefülltes Gefäß vor die Bandlampe gestellt. Mit Hilfe eines Doppelmonochromators und eines Vakuumthermoelements mit Relaisverstärkung wird die Durchlässigkeit des Absorptionsgefäßes in Abhängigkeit von der Wellenlänge bestimmt. Sodann wird mit einem Pyrometer die schwarze Temperatur der bei bestimmten Stromstärken brennenden Lampe gemessen. Zugleich sind dann die korrespondierenden Farbtemperaturen bekannt. Multipliziert man nun bei jeder Wellenlänge die Durchlässigkeit des Absorptionsgefäßes mit der aus der Farbtemperatur berechneten, in einem für alle Wellenlängen gültigen willkürlichen Maß ausgedrückten Energie und integriert über alle Wellenlängen, so findet man die gesamte von dem Absorptionsgefäß durchgelassene Energie der Bandlampe, ausgedrückt in diesem willkürlichen Maß. Mißt man nun mit einer Thermosäule diese Energie absolut, so bekommt man den Absolutwert des willkürlichen Maßes. Hieraus und aus der Farbtemperatur ist dann für jede Wellenlänge die absolute Energie pro Ångström und Raumwinkel zu berechnen. Es zeigte sich, daß die gesamte durch das Absorptionsgefäß durchgelassene berechnete Energie nur sehr wenig von der Farbtemperatur abhängig war, so daß die Pyrometermessungen, was diese Methode betrifft, keine große Genauigkeit verlangen.

Die zweite Methode geht von den Pyrometerbeobachtungen aus. Aus der gemessenen schwarzen Temperatur bei der Wellenlänge $\lambda = 0{,}665\,\mu$ geht die wahre Temperatur hervor. Aus dieser und den bekannten Emissionskoeffizienten des Wolframs bei verschiedenen Temperaturen folgt sodann, wieviel Energie die Lampe bei $0{,}560\,\mu$ pro Ångström und Raumwinkel in Watt bei verschiedenen Stromstärken ausstrahlt.

Die beiden Methoden lieferten Resultate, welche einen Unterschied von etwa 4% zeigten. Die Messungen ergaben einen Mittelwert von

$$2{,}68 \cdot 10^{-5}\ \text{Watt/Å, Raumwinkel}$$

bei $\lambda = 0{,}56\,\mu$ und einer Stromstärke von 10 Amp. Unter diesen Umständen war die Farbtemperatur 2200° K, so daß die Lampe in eine Richtung senkrecht zu dem Bändchen bei $\lambda = 0{,}5893\,\mu$ eine Energie ausstrahlt von

$$3{,}67 \cdot 10^{-5}\ \text{Watt/Å, Raumwinkel.}$$

Die Intensität des Lichtes der Natriumflamme wurde alsdann in einem Spektrographen nach der am hiesigen Institut üblichen Methode photographisch-photometrisch mit dem Lichte der Bandlampe verglichen.

Ist I_L die Intensität der Linie, I_c die Intensität des kontinuierlichen Spektrums an Stelle der Linie pro Ångström, b die geometrische Breite des Spaltbildes auf der Platte, D die Dispersion in cm/Å auf der Platte, H_L die aus der Schwärzungskurve der Linie entnommene Schwächung der gegebenen Linienintensität, die notwendig ist, um eine willkürlich gewählte Schwärzung auf der Platte hervorzurufen, H_c die aus der Schwärzungskurve des kontinuierlichen Spektrums entnommene Schwächung, die nötig ist, um dieselbe Schwärzung wie bei der Linie zu bekommen, so ist

$$I_L = I_c \frac{H_L}{H_c} \frac{b}{D}.$$

Die Spaltbildbreite wurde aus der mit einem Komparator gemessenen Spaltbreite (0,0141 cm) und der bei sehr breitem Spalt photographisch bestimmten Vergrößerung (1,40) berechnet. Bei Minimalablenkung für das Natriumlicht war die Dispersion:

$$D = 3{,}38 \cdot 10^{-3} \text{ cm/Å}.$$

Wie aus dem nachher Mitgeteilten hervorgeht, stimmten die Ergebnisse mit der Quecksilberlampe und der Bandlampe als Vergleichslichtquellen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Die Zahl der Natriumatome in der Flamme. In der vorläufigen Mitteilung (a. a. O.) ist der Brenner mit dem Flüssigkeitszerstäuber und der Gas-Luft-Mischvorrichtung ausführlich beschrieben.

Als Natriumsalz wählten wir Natriumcarbonat. Um zu kontrollieren, ob die Konzentration sich nennenswert durch Verdampfung des Wassers änderte, titrierten wir die Flüssigkeit mit Salzsäure und als Indikator ein wenig Methylorange sowohl vor als nach dem Experiment. Innerhalb des Meßfehlers dieser Methode wurde keine Konzentrationszunahme konstatiert.

Nimmt man an, daß alle Natriumatome aus der zerstäubten Flüssigkeit am Leuchten teilnehmen — was, wie sich nachher zeigen wird, nicht der Fall ist —, so muß man für die Bestimmung der Zahl dieser Atome in einem Teil der Flamme, wovon man die Intensität des ausgestrahlten Lichtes mißt, kennen:

1. Die Geschwindigkeit der Flamme. Diese wurde gemessen nach der Methode von Andrade[1]). Statt der Sodalösung wurde Wasser, worin sehr fein verpulverte Kohle suspendiert ist, zerstäubt. Die Kohleteilchen dürfen nicht größer als 60 μ sein, damit ein Fehler von höchstens 1% in der Geschwindigkeitsmessung vermieden wird. In einem rotierenden Spiegel

[1]) E. N. da C. Andrade, Ann. d. Phys. (4) **37**, 380, 1912.

nimmt man die Bahnen der leuchtenden Kohleteilchen wahr. Die Geschwindigkeit der Flamme beträgt dann:

$$4\pi a n \operatorname{tg} \varphi,$$

wenn a der Abstand von der Flamme bis zum Spiegel, n die Zahl der Umdrehungen des Spiegels in der Zeiteinheit, und φ der Winkel, worunter man die Bahnen der leuchtenden Kohleteilchen geneigt sieht, bedeuten.

Bei einer bestimmten mit Rotametern kontrollierten, während aller Versuche konstant gehaltenen Luft- und Gasgeschwindigkeit zeigte sich, daß die Flamme eine Geschwindigkeit von 418 cm/sec hatte. Später wurde die Geschwindigkeit vergrößert, weil die Flamme bei diesen kleinen Luft- und Gasmengen bisweilen zurückschlug. Die größere Geschwindigkeit betrug 787 cm/sec mit einem mittleren Fehler von 1,2%.

2. Den Durchmesser der Flamme. Er wurde gemessen, indem die stark gefärbte Flamme mit einer Linse vergrößert auf einem mattierten gläsernen Maßstab abgebildet und zwecks genauer Bestimmung der Flammengrenze der übrige Teil der Flamme abgeschirmt wurde. Bei der Flammengeschwindigkeit von 418 cm/sec war der Durchmesser 3,40 cm und bei 787 cm/sec 3,26 cm.

3. Die Abmessungen der Öffnung in einem Schirm gerade vor dem Natriumbrenner, wodurch der Teil der Flamme, dessen Helligkeit gemessen werden sollte, definiert war. Bei der ersten Meßreihe war die rechtwinklige Öffnung 1,08 cm breit und 1,14 cm hoch, bei der zweiten war die Öffnung kreisförmig, mit einem Durchmesser von 1,20 cm.

4. Das Gewicht des mit Flüssigkeit gefüllten Brenners vor und nach dem Versuch. In Verbindung mit der Dauer des Zerstäubers ist dann auszurechnen, wieviel Atome Natrium sich innerhalb eines wagerechten Balkens mit einem Querschnitt von 1 cm^2 befinden, dessen Achse die lotrechte Achse des Brenners schneidet.

Nun ist die Frage, ob alle Natriumatome in der Flamme sich an der Emission beteiligen können[1]). Um eine Antwort auf diese Frage zu bekommen, wurden Absorptionsmessungen ausgeführt mit dem vorgefaßten Zweck, die Absorption der Natriumflamme mit der Absorption durch eine bekannte Menge Natriumdampf zu vergleichen, z. B. in einem Absorptionsgefäß, worin sich der Dampf in Gleichgewicht mit flüssigem oder festem Natrium befand. Dieser Vergleich ist selbstverständlich nur dann erlaubt, wenn in beiden Fällen die Konzentration so gering ist, daß die Absorption proportional der Zahl der Atome gesetzt werden darf, d. h. $Nfl/b < 3$

[1]) R. Ladenburg u. R. Minkowski, Ann. d. Phys. (4) 87, 298, 1928.

[Fig. 1; N Zahl der Lichtatome, f Oszillatorstärke, l Länge des Lichtweges im absorbierenden Medium, b Dopplerverbreiterung[1]) für beide Linien, oder daß die Atome in beiden Fällen sich in durchaus ähnlichen Umständen befinden, z. B. eine andere Weise, die Flamme mit Natrium zu speisen].

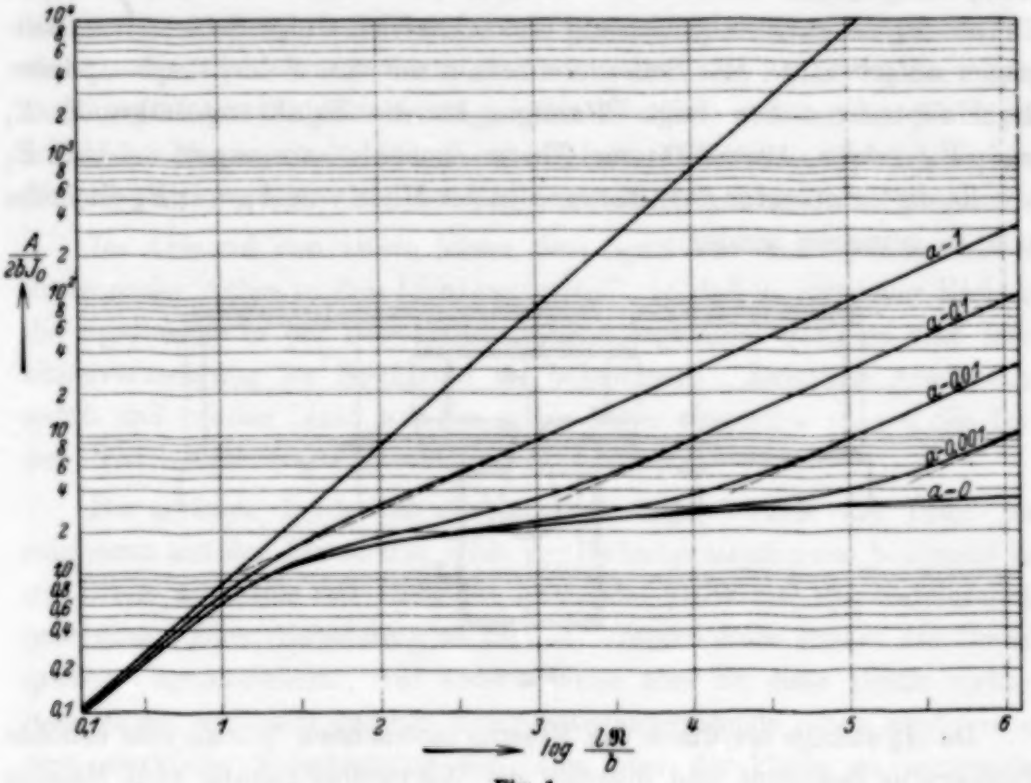


Fig. 1.

Vergleich der Absorption durch die Natriumflamme mit Absorption durch Natriumdampf in einem Absorptionsgefäß. Hierzu wurde das in Fig. 2 dargestellte Absorptionsgefäß konstruiert. Es besteht aus zwei Teilen A_1 und A_2, welche durch eine Einschnürung miteinander verbunden sind. Während der Zeit, während welcher der Apparat eine höhere Temperatur hat als die Umgebung, wird dafür gesorgt, daß A_1 immer wärmer ist als A_2, damit bei der Abkühlung kein Natrium in A_1 kondensiert und dem Glas schadet. A_1 ist das eigentliche Absorptionsgefäß. Es besteht aus einem Glasrohr, welches an beiden Enden durch aufgeschmolzene planparallele Glasplatten geschlossen ist. Es wird umgeben von einem Messingrohr M; in der Mitte ist seitlich ein am Ende abgeschlossenes Rohr Z angesetzt, in welchem sich A_2 befindet. Der Raum zwischen dem zylindrischen Teil

[1]) E. F. M. van der Held, Intensität und natürliche Breite von Spektrallinien.

des Absorptionsgefäßes und dem Messingrohr sowie zwischen der Einschnürung und dem Seitenrohr wurde mit Asbest ausgefüllt. Um Abkühlung durch Luftströmungen zu verhüten, wurden außerdem die Enden des Messingrohres noch mit planparallelen Fenstern versehen. Auf das Hauptmessingrohr wurden nacheinander eine Schicht Asbestpapier, die Drähte für die elektrische Heizung und schließlich einige Schichten Asbestpapier aufgebracht. Das Seitenrohr bekam nur eine Schicht Asbestpapier. Im Hauptrohr waren einige Öffnungen für die Zuführungsdrähte E, E_1 und E_2 zweier Alumel-chromel-Thermoelemente ausgespart. Mit E_1 konnte die Temperatur der Glaswand in der Mitte von A_1, mit E_2 diejenige von A_2 gemessen werden.

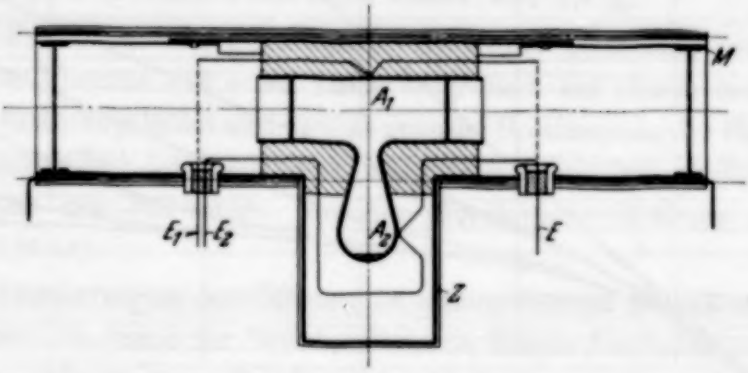


Fig. 2.

Da A_2 zufolge der durch das Messing strömenden Wärme eine erhöhte Temperatur bekommt und überdies die Wärmeübertragung vom Messing auf A_2 durch Strahlung und Konvektion stattfinden muß, wird in stationärem Zustand E_2 hinreichend genau die Temperatur von A_2 angegeben.

Nach Edmondson und Egerton[1]) beträgt die Zahl der Natriumatome im Kubikzentimeter (N) bei der absoluten Temperatur (T) im gesättigten Zustand:

$$\log N = -\frac{5573{,}27}{T} - 1{,}6794 \log T + 28{,}7134.$$

Überdies stellten diese Verfasser fest, daß oberhalb des Schmelzpunktes von Natrium 95% des Dampfes dissoziiert waren.

Die mit E_1 gemessene Temperatur braucht weniger genau bekannt zu sein, weil die mit T_2 berechnete Zahl der Atome im Kubikzentimeter in A_2 multipliziert werden muß mit T_2/T_1, um die Zahl der Atome im Kubikzentimeter in A_1 zu bekommen. Der Abstand zwischen den Endflächen des Absorptionsgefäßes war 4,7 cm.

[1]) Proc. Roy, Soc. London (A) **113**, 33, 1927.

Die Absorptionsmessung. Das Licht einer Wolframbogenlampe wird mit einer Linse parallel gemacht, passiert darauf das Absorptionsgefäß, um schließlich durch eine zweite Linse auf einen Spalt konzentriert zu werden, so daß eine der leuchtenden Kugeln der Lampe scharf auf diesem Spalt (Spaltbreite 0,0300 cm) abgebildet ist. Ein Konkavgitter (10 m Krümmungsradius, 13 cm breit, 5910 Linien/cm) wird so aufgestellt, daß das den Spalt passierende Licht gerade hier oben das Spektrum der zweiten Ordnung bildet (Eagle-mounting). Im Hinblick auf den zur Verfügung stehenden Raum mußte der Lichtweg mit Hilfe eines Spiegels in zwei Teile geteilt werden. Bei der Eagleaufstellung genügte ein Spiegel.

Im Abstand von 18 cm hinter dem Spalt war eine Zylinderlinse mit horizontaler Achse in den Lichtweg gestellt, so daß in vertikaler Richtung die Spaltebene in der Beobachtungsebene abgebildet war, um eine Intensitätsvermehrung im Spektrum zu bekommen. Zwischen Absorptionsgefäß und zweiter Linse war ein gelbes Filter eingeschaltet, um das Licht der dritten Ordnung zu beseitigen ($\lambda = 3925$ Å).

Bei geringer Intensität der Absorptionslinie wurde das Intensitätsminimum auf der Platte mit Hilfe von Schwärzungskurven bestimmt und die Breite der Linie mit Hilfe des Abstandes (0,705 cm) der Natriumlinien geschätzt. Diese Schätzung ist im betrachteten Falle immer die Ursache großer Ungenauigkeit. Auf andere Weise aber ist diese Größe nicht zu bestimmen, weil sehr geringe Temperaturunterschiede schon genügen, um eine merkliche Verschiebung der Linie über der Platte zu verursachen und das Linienbild auf der Platte zu verbreitern. Die in Fig. 3 viel tiefer gelegenen Punkte sind Ergebnisse von Messungen unter dergleichen ungünstigen Umständen.

Bei starken Absorptionslinien — hier vollständigkeitshalber sogleich besprochen — wurden die Schwärzungen auf Intensitäten umgerechnet und hieraus die Totalintensität, ausgedrückt in Frequenzen $\left(\frac{2\pi c}{\lambda}\right)$, und das kontinuierliche Spektrum als Einheit, bestimmt.

Die Totalintensität ist anschließend an die oben genannte Arbeit nach Division durch die Linienbreite zufolge des Dopplereffekts ($2b$) in Fig. 3 logarithmisch gegen den Logarithmus von $\frac{Nlf}{b}$ aufgetragen. Für f sind die aus der Formel von Ladenburg für die beiden D-Linien folgenden Werte, wenn man A_m^n klassisch berechnet, genommen, d. i. $f_1 = {}^1/_3$ und $f_2 = {}^2/_3$. Am Schluß dieser Abhandlung werden wir die Frage erörtern, ob dies Verfahren erlaubt ist. Die Ergebnisse sind überdies in Tabelle 1

Tabelle 1.

Nl	Temp. von A_1 in °C	Halbe Dopplerverbreiterung in sec^{-1}	D_1		D_2	
			$\log \frac{Nf_1 l}{b}$	$\frac{A_1}{2bI_0}$	$\log \frac{Nf_2 l}{b}$	$\frac{A_2}{2bI_0}$
$5{,}23 \cdot 10^{12}$	237[5]	$6{,}47 \cdot 10^9$	2,430	1,95	2,731	2,62
$6{,}87 \cdot 10^{12}$	249[5]	$6{,}55 \cdot 10^9$	2,543	1,01	2,844	1,79
$7{,}11 \cdot 10^{12}$	248	$6{,}54 \cdot 10^9$	2,559	1,00	2,860	1,42
$7{,}46 \cdot 10^{12}$	248	$6{,}54 \cdot 10^9$	2,580	2,30	2,881	2,75
$9{,}12 \cdot 10^{12}$	253	$6{,}57 \cdot 10^9$	2,665	2,13	2,966	2,42
$1{,}36 \cdot 10^{13}$	263	$6{,}64 \cdot 10^9$	2,835	2,16	3,136	2,91
$1{,}68 \cdot 10^{13}$	264	$6{,}64 \cdot 10^9$	2,926	2,35	3,227	2,97
$1{,}91 \cdot 10^{13}$	267[5]	$6{,}66 \cdot 10^9$	2,980	2,79	3,281	3,32
$2{,}30 \cdot 10^{13}$	284	$6{,}77 \cdot 10^9$	3,054	2,88	3,355	3;27
$2{,}47 \cdot 10^{13}$	273	$6{,}70 \cdot 10^9$	3,090	2,30	3,391	3,08
$2{,}80 \cdot 10^{13}$	278	$6{,}73 \cdot 10^9$	3,142	3,37	3,443	4,19
$2{,}80 \cdot 10^{13}$	278	$6{,}73 \cdot 10^9$	3,142	2,56	3,443	2,58
$3{,}81 \cdot 10^{13}$	278	$6{,}73 \cdot 10^9$	3,276	2,61	3,577	2,79

zusammengestellt. Da bei diesen Absorptionsmessungen die Genauigkeit viel zu wünschen übrig ließ, wurde darauf verzichtet, noch bei niedrigen Dampfspannungen zu messen, um das Gebiet zu erreichen, wo die Absorption sich linear mit der Atomzahl ändert. Einstweilen ist aus diesen Messungen zu schließen, daß sie die in der oben genannten Abhandlung besprochene Theorie bestätigen. Bei den niedrigen Versuchstemperaturen ist die natürliche Dämpfung bedeutend viel größer als die Stoßdämpfung, so daß man, auf den theoretischen Wert der natürlichen Dämpfungsverbreiterung $\omega' = 6{,}23 \cdot 10^7\,sec^{-1}$ fußend, für das Verhältnis zwischen Dämpfungs- und Dopplerverbreiterung findet:

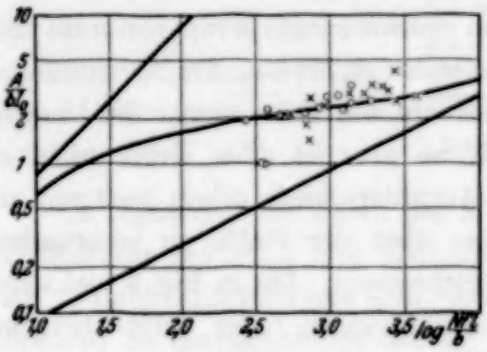


Fig. 3.

$$a = \frac{\omega'}{b} = \frac{6{,}23 \cdot 10^7}{6{,}6 \cdot 10^9} = 0{,}0094.$$

Die mit $a = 0{,}01$ korrespondierende Kurve ist in Fig. 2 eingezeichnet. Die Messungen streuen stark und liegen im Mittel etwa 8% über dieser Kurve. Zum Vergleich sind noch zwei Kurven eingezeichnet. Die höchste zeigt die Absorption für den Fall, daß sie noch proportional mit der Zahl der Atome sein würde, die niedrigste für den Fall, daß nur Stoßverbreiterung ohne Dopplerverbreiterung die Absorption beeinflußt hätte.

Hierauf wurde die zweite Methode versucht, nämlich den Vergleich der Absorption durch die mit einer Sodalösung gespeiste mit derjenigen der auf andere Weise gefärbten Flamme. Der Zerstäuber wurde abgestellt. Zugleich wurde durch Änderung der Einstellung der anderen Hähne dafür gesorgt, daß die Rotoren sowohl im Gas- wie im Luftrotameter wieder auf derselben Höhe standen wie vor der Abstellung des Zerstäubers. Ein Platindraht wurde zunächst so gebogen, daß er die Form eines Kreises bekam, welchen 13 kleine Kreise, in gleichen Abständen über den Hauptkreis verteilt, an der Innenseite berühren (Radius des großen Kreises etwa 0,9 cm und der kleinen etwa 0,1 cm). In diesen kleinen Kreisen wurden Boraxperlen eingeschmolzen. Der Ring wurde genau über der Basis der Flamme symmetrisch in solcher Höhe befestigt, daß alle Perlen gerade hinreichend durch die Flamme erhitzt wurden, um einen konstanten Natriumdampfstrom zu liefern.

Durch die Anzahl und die Verteilung der Perlen über den Ring war die Färbung der Flamme genügend symmetrisch um die Achse, aber nicht in radialer Richtung. Das Salz drang nur in die äußerste Zone durch. Um nun trotzdem die Zahl der Teilchen zu kennen, welche im Lichtwege anwesend sind, wurde die auf diese Weise gefärbte Flamme mit einer Linse verkleinert auf den Spalt eines Spektrographen abgebildet, welcher so aufgestellt war, daß der Spalt wagerecht lag. In dieser Weise wurde die Intensitätsverteilung quer über der Längsrichtung der Flamme in derselben Höhe, in welcher die Absorption gemessen werden sollte, bestimmt. Die Färbung der Flamme wurde so intensiv gewählt, daß man annehmen durfte, daß die Lichtintensität sogar bis zum Rande (bei homogener Flammentemperatur) proportional der Wurzel aus der Zahl der Natriumatome in der Sehrichtung ist. Ist der Abstand zwischen dieser Linie und der Achse der Flamme y und sind in dieser Richtung $N(y)$ Atome anwesend, so ist also die Lichtintensität in dieser Richtung proportional $\sqrt{N(y)}$. Quadrieren der gemessenen Intensitäten $I(y)$ ergibt also die relative Verteilung der Zahl der Teilchen über den Querschnitt der Flamme, addiert über alle parallele Gerade in der Sehrichtung. Dies ist gerade die Größe, welche wir brauchen, sowohl für die Absorptionsmessungen als für die später zu erörternden absoluten Intensitätsmessungen.

In Fig. 4 ist die auf diese Weise bestimmte relative Verteilung der Atome gegen den Abstand von der Flammenmitte aufgetragen. Die Grenze der Flamme wurde dort angenommen, wo die Intensität auf die Hälfte gesunken war, da die Flamme flackerte und folglich die Grenze verwischt wurde. Die Aufstellung für die Absorptionsmessungen wurde so weit ab-

geändert, daß die Wolframbogenlampe mit einer Linse $^1/_2$ cm über dem grünen Kegel der Flamme und sodann mit einer zweiten Linse auf den Spalt abgebildet wurde. In diesem Falle hat das Licht, das den Spalt passiert, die Achse der Flamme gestreift.

Die Zahl der Atome, welche sich im Quadratzentimeter senkrecht zu diesem Lichtweg befinden, beträgt im Verhältnis zur Gesamtzahl der Atome, welche zwischen zwei wagerechten Flächen in gegenseitiger Entfernung von 1 cm vorhanden sind, wenn h die Höhe bei $y = 0$ und O die Fläche, genommen zwischen der Kurve und den beiden Achsen, in Fig. 4 vorstellen:

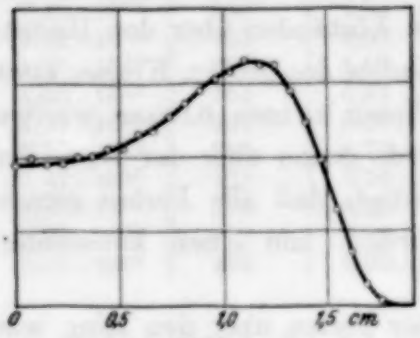


Fig. 4.

$$V = \frac{h}{2O} = 0{,}241;$$

bei der homogen gefärbten Flamme betrug dies Verhältnis 0,391.

Ist g das Gewicht des in der Sekunde verdampften Borax, N_0 die Avogadrosche Zahl, M das Molekulargewicht von Borax, s die Geschwindigkeit der Flamme, b die Dopplerverbreiterung, f die Oszillatorstärke, so ist

$$\frac{N f l}{b} = \frac{2 g N_0 V f}{M s b}.$$

Die Größe b ist noch unbekannt. Um sie zu finden, müssen wir die Flammentemperatur bestimmen. Diese wurde als Umkehrtemperatur gemessen; Frl. Kohn[1]) hat gefunden, daß diese Bestimmung der Temperatur mit den Ergebnissen nach anderen Methoden übereinstimmt.

Die Umkehrung der Linie geschah bei einer Stromstärke zwischen 10,55 und 10,65 Amp. Hieraus errechnet sich eine Umkehrtemperatur von 2090 ± 5^0 K. Dagegen hatte die mit Sodalösung gefärbte Flamme eine Umkehrtemperatur von 2080^0 K. Die Wärme, welche für die Verdampfung des Wassers nötig ist, kann die etwas tiefere Temperatur erklären.

Die Dopplerverbreiterung beträgt also:

$$b = \frac{2\pi}{\lambda}\sqrt{\frac{2kT}{M}} = 1{,}31 \cdot 10^{10}\,\mathrm{sec}^{-1}.$$

Eine Korrektion für die Emission der Flamme ist notwendig. Die schwarze Temperatur der Wolframbogenlampe war 2510^0 K bei $\lambda = 5893$ Å.

[1]) H. Kohn, Phys. ZS. **29**, 49, 1928.

Hieraus folgt, daß bei der gemessenen Absorption noch 16,6% addiert werden müssen. Bei einer schwarzen Temperatur der Lampe von 2090° K füllt ja die Emission der Flamme gerade das nach dem Passieren der Flamme übriggebliebene Licht wieder zu einem kontinuierlichen Spektrum auf. Wenn die relative Verteilung der Absorption bzw. Emission innerhalb der Linie dieselbe bleibt, welche schwarze Temperatur die Lampe auch hat, so ist das Verhältnis zwischen dem durch die Flamme emittierten und dem absorbierten Licht

$$e^{-\frac{1{,}43}{\lambda}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)},$$

worin T_1 die Temperatur der Flamme und T_2 die schwarze Temperatur der Lampe für die Wellenlänge λ darstellen. Die bei diesen Messungen erzielten Ergebnisse sind im ersten Teil der Tabelle 2 und in Fig. 5 mitgeteilt.

Tabelle 2.

Boraxperlen [1] g/sec		D_1		D_2		$\frac{A_2}{A_1}$
		$\log \frac{N f_1 l}{b}$	$\frac{A_1}{2 b I_0}$	$\log \frac{N f_2 l}{b}$	$\frac{A_2}{2 b I_0}$	
$4{,}7 \cdot 10^{-7}$		1,39	1,33	1,69	1,76	1,33
$1{,}93 \cdot 10^{-6}$		1,956	3,42	2,257	4,34	1,26
$9{,}28 \cdot 10^{-6}$		2,638	6,01	2,939	8,22	1,36
$9{,}71 \cdot 10^{-6}$		2,658	7,01	2,959	9,70	1,38
$5{,}45 \cdot 10^{-5}$		3,406	15,4	3,707	20,3	1,32
Sodalösung [2]						
g äq./liter	cm³ lös./sec					
$1{,}60 \cdot 10^{-2}$	$1{,}31 \cdot 10^{-3}$	2,210	1,26	2,511	2,04	1,61
$1{,}60 \cdot 10^{-2}$	$1{,}39 \cdot 10^{-3}$	2,237	1,17	2,537	1,54	1,31
$5{,}33 \cdot 10^{-2}$	$1{,}11 \cdot 10^{-3}$	2,661	2,20	2,962	3,32	1,51
$5{,}33 \cdot 10^{-2}$	$1{,}23 \cdot 10^{-3}$	2,706	2,80	3,007	3,42	1,23
$1{,}60 \cdot 10^{-1}$	$1{,}31 \cdot 10^{-3}$	3,260	4,29	3,561	5,44	1,27
Boraxlösung [3]						
$7{,}66 \cdot 10^{-3}$	$1{,}80 \cdot 10^{-3}$	2,026	1,07	2,327	1,80	1,68
$7{,}66 \cdot 10^{-3}$	$1{,}02 \cdot 10^{-3}$	2,782	2,43	3,083	3,13	1,29
$7{,}66 \cdot 10^{-3}$	$1{,}14 \cdot 10^{-3}$	2,829	3,85	3,130	5,10	1,32
$7{,}66 \cdot 10^{-3}$	$1{,}16 \cdot 10^{-3}$	2,836	3,05	3,137	3,71	1,22
$7{,}66 \cdot 10^{-3}$	$1{,}75 \cdot 10^{-3}$	3,015	4,82	3,316	6,52	1,35

Mit diesen Messungen stimmt am besten die theoretische Kurve mit Index

$$a = \frac{\omega^1}{b} = 1{,}05,$$

[1] In Fig. 5 mit (×) bezeichnet.
[2] In Fig. 5 mit (○) bezeichnet.
[3] In Fig. 5 mit (+) bezeichnet.

oder, da $b = 1{,}31 \cdot 10^{10}\,\mathrm{sec}^{-1}$ ist, ein Wert der Dämpfungsverbreiterung

$$\omega' = 1{,}38 \cdot 10^{10}\,\mathrm{sec}^{-1}$$

überein.

Substituiert man mit Schütz für den Radius eines Natriumatoms und den mittleren Radius eines Moleküls in der Flamme (hauptsächlich Stickstoffmoleküle) $3{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm [äußerster Kernabstand des Elektrons in der $2\,p_2$-Bahn nach Thomas[1])] bzw. $1{,}55 \cdot 10^{-8}$ cm (gaskinetisch bestimmt) in die Formel für die Stoßverbreiterung, so findet man:

$$\omega'_{\mathrm{th}} = 9{,}8 \cdot 10^{9}\,\mathrm{sec}^{-1},$$

so daß das Verhältnis zwischen diesen Werten (der sogenannte Stoßfaktor) beträgt:

$$\frac{\omega'}{\omega'_{\mathrm{th}}} = 1{,}41.$$

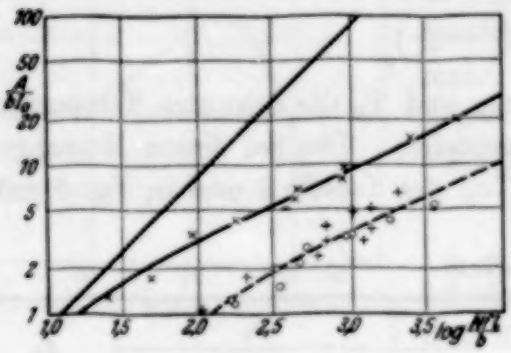


Fig. 5.

Für diesen Faktor finden:

Mannkopf[2]) bei 1,6 mm Hg und 195° C den Wert 7,1.

Füchtbauer und Schell[3]) bei 1733 mm Hg und 174° C den durch Schütz umgerechneten Wert 7.

Schütz[4]) bei 10 mm Hg und 288° C den Wert 2,9.

Reduziert man auf gleiche Weise, wie Schütz mit der Zahl von Füchtbauer und Schell verfahren ist, den von Mannkopf gegebenen Stoßfaktor (Natriumatomradius nach Thomas), so findet man statt 7,1 den Stoßfaktor 2,87.

Nehmen wir in Übereinstimmung mit Füchtbauer, Joos und Dinkelacker[5]) an, daß die Dämpfungskonstante proportional der Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter ist, während die Stoßtheorie von Lorentz ja noch Proportionalität mit der mittleren Geschwindigkeit der Gasteilchen, d. i. mit $\sqrt{T}$ verlangt, so würde der Stoßfaktor die Form $\frac{A}{\sqrt{T}}$ haben müssen, worin A bei den verschiedenen Forschern den Wert hat: Mannkopf

[1]) B. Thomas, ZS. f. Phys. **24**, 169, 1924.
[2]) R. Mannkopf, ebenda **36**, 315, 1926.
[3]) Chr. Füchtbauer u. C. Schell, Phys. ZS. **14**, 1164, 1913.
[4]) W. Schütz, ZS. f. Phys. **45**, 30, 1927.
[5]) Chr. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. (4) **71**, 204, 1923.

62; Füchtbauer und Schell 148; Schütz 68 und nach unseren Untersuchungen 64,4. Der abweichende Wert von Füchtbauer und Schell kann verursacht sein durch die große Dampfdichte, bei welcher gearbeitet wurde. Hierdurch würden andere Störungen in den Vordergrund treten können.

Zugleich wurde die Absorption von Flammen gemessen, welche nach der eben besprochenen Methode mit Lösungen gefärbt waren. Dazu wurden sowohl Soda- als auch Boraxlösungen verwendet. Auch diese Messungen sind in Tabelle 2 und Fig. 5 eingetragen.

Die große Abweichung, welche diese Messungen gegen die Resultate an mit Boraxperlen gefärbten Flammen zeigten, deutet darauf hin, daß in der durch Zerstäuben gefärbten Flamme nur ein kleiner Teil des Natriums als Atome anwesend ist, und zwar im Durchschnitt 12,6%. Die Streuung dieser Messungen ist beträchtlich, eine Erscheinung, welche den älteren, nachher zu behandelnden Emissionsmessungen nicht anhaftet. Zwischen diesen beiden Meßreihen ist aber der Brenner zerbrochen. Bei der Reparatur ist ein neuer Zerstäuber angefertigt, und überdies ist der Zerstäuber zufälligerweise höher im Brenner angebracht als ursprünglich der Fall war, so daß die größere Streuung eine Folge schlechter Zerstäubung sein kann. Da der hiermit bestimmte Korrektionsfaktor für die Zahl der an der Emission teilnehmenden Atome bei der Berechnung nicht benutzt wurde, ist von einer Erhöhung der Genauigkeit Abstand genommen. Zum Vergleich ist in Fig. 5 die durch die Punkte, welche die Ergebnisse der Boraxperlenmessungen wiedergeben, gezogene Kurve um einen Abstand, welcher dem mittleren Korrektionsfaktor entspricht, verschoben. Sowohl bei diesen als bei den Boraxperlenmessungen ist der Verlauf der theoretischen Kurve in genügender Übereinstimmung mit den Meßpunkten.

Da auch die Messungen mit Boraxlösungen im Zerstäuber gleich große Abweichungen zeigen wie diejenigen mit Sodalösungen, ist selbstverständlich die Ursache dieser Erscheinung in der Flüssigkeit zu suchen.

Durch Titrierung vor und nach dem Versuch war entschieden, daß die Verdampfung keine Rolle spielte. Auch die Flammentemperatur war nahezu konstant, so daß nur noch als Erklärung übrig blieb, daß die durch das Gas-Luftgemisch mitgeführten Tröpfchen nicht ganz in der Flamme verdampften.

Um eine Schätzung von der Größenordnung dieser Erscheinung zu bekommen, wurde die folgende Berechnung angestellt.

Setzen wir voraus, daß:

1. die Natriumatome zugleich mit den letzten Molekülen Wasser verdampfen;

2. die nächste Umgebung des verdampfenden Tröpfchens aus Wasserdampf besteht;

3. die Geschwindigkeit, mit welcher die Wasseroberfläche sinkt, beim Beobachten der Strömungserscheinungen im Wasserdampf gegen die hierin auftretende Strömungsgeschwindigkeit vernachlässigt werden darf, so gilt, daß im Wasserdampf in jeder Entfernung r vom Mittelpunkt des Tröpfchens die durch Leitung zugeführte Wärme gleich dem durch den Wasserdampf transportierten Wärmeinhalt sein muß.

Ist λ die Wärmeleitzahl, T die absolute Temperatur, T_0 die absolute Temperatur des Siedepunktes, r die Entfernung vom Mittelpunkt und r_0 der Radius des Tröpfchens, v die Geschwindigkeit des Dampfstroms und γ das spezifische Gewicht an der Oberfläche des Wassers, l die Verdampfungswärme, c_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck, so lautet die oben genannte Bedingung:

$$4\pi r^2 \lambda \frac{dT}{dr} = 4\pi r_0^2 v\gamma [l + c_p (T - T_0)].$$

Nun ist aber $\lambda = \lambda_{100}[1 + \beta (T - T_0)]$, also:

$$\frac{1 + \beta (T - T_0)}{T - T_0 + \frac{l}{c_p}} dT = \frac{v\gamma r_0^2 c_p}{\lambda_{100} r^2} dr.$$

Die Randbedingungen sind:

für $r = r_0$ ist $T = T_0$ und

für $r = \infty$ ist $T = T_1$, die Temperatur der Flamme.

Die Lösung dieser Differentialgleichung lautet:

$$\beta (T_1 - T_0) + \left(1 - \frac{\beta}{c_p} l\right) \log_e \left(1 + c_p \frac{T_1 - T_0}{l}\right) = \frac{v\gamma r_0 c_p}{\lambda_{100}}.$$

Diese Formel gibt uns die Dampfgeschwindigkeit an der Oberfläche. Hieraus folgt für das Sinken dieser Oberfläche durch Verdampfung:

$$\frac{dr}{dt} = v\gamma = \frac{\lambda_{100}}{r c_p}\left[\beta (T_1 - T_0) + \left(1 - \frac{\beta}{c_p} l\right) \log_e \left(1 + c_p \frac{T_1 - T_0}{l}\right)\right].$$

Rechnet man die Zeit von dem Augenblick ab, in welchem das Tröpfchen ganz verdampft ist, so bekommt man bei Integration dieser Gleichung:

$$r^2 = -2 \frac{\lambda_{100}}{c_p}\left[\beta (T_1 - T_0) + \left(1 - \frac{\beta}{c_p} l\right) \log_e \left(1 + c_p \frac{T_1 - T_0}{l}\right)\right] t.$$

In unserem Falle ist: $T_0 = 373^0$ K; $T_1 = 2090^0$ K; $\lambda_{100} = 5{,}60 \cdot 10^{-5}$; $\beta = 2{,}84 \cdot 10^{-3}$; c_p zwischen 373 und 2090^0 K durchschnittlich 0,565, so daß das Ergebnis der Rechnung wird:

$$r^2 = -6{,}09 \cdot 10^{-4}\, t$$

oder, da die Gasgeschwindigkeit in der Flamme 787 cm/sec beträgt:

$$r^2 = 7{,}72 \cdot 10^{-7}\, x,$$

worin x der mittlere Abstand zwischen der Betrachtungsstelle und dem grünen Kegel bedeutet. Bei allen Versuchen liegt x zwischen 1 und 5 cm, also werden durchschnittlich alle Tröpfchen mit einem Radius kleiner als 9 bis 20 μ verdampft sein; die größeren nicht.

Nun ergab die Messung von unmittelbar über der Brenneröffnung auf einem Objektgläschen aufgefangenen Tröpfchen Halbmesser bis 50 μ. Eine Höhenänderung lieferte aber auch keine Änderung in der Lichtintensität, obwohl die mittlere Entfernung vom grünen Kegel von 2,8 bis 5,5 cm variiert wurde. Dies negative Resultat kann dadurch entstanden sein, daß es relativ wenig Tröpfchen zwischen 9 und 20 μ gab.

Die Betrachtungen wurden noch unterstützt durch eine Beobachtung bei der Bestimmung der Flammengeschwindigkeit mit Kohlenteilchen in der Zerstäuberflüssigkeit, daß nämlich diese Kohlenteilchen an willkürlichen Stellen in der Flamme aufleuchten. Hier also ist erst die bedeckende Wasserschicht verdampft.

Die Emissionsmessungen. Wie schon im vorigen Abschnitt anläßlich der großen Streuung bei den Absorptionsmessungen an der durch Zerstäuben gefärbten Flamme bemerkt wurde, hatte der Brenner sich nach der Reparatur geändert. Demzufolge ist auch die Korrektion für die Natriumatomzahl eine andere und nicht mehr direkt zu messen. Mit Hilfe der Absorptionsmessungen ist sie aber aus den Emissionsmessungen zu bestimmen.

In Fig. 6 ist das Verhältnis V zwischen der wahren Intensität und der Intensität, welche ohne Selbstumkehrung hätte auftreten müssen, gegen $\log Nfl/b$ (bezeichnet mit L), so wie diese Größe durch die Absorptionsmessungen gefunden ist ($a = 1{,}05$; ausgezogene Linie), aufgetragen. Da nicht bei allen Beobachtungen die D-Linien getrennt gemessen sind, ist für f der Mittelwert genommen: $f = {}^1/_2\,({}^1/_3 + {}^2/_3) = {}^1/_2$. Für die Fälle, daß die D-Linien besonders beobachtet sind, ist das Verhältnis ihrer Intensitäten in der letzten Spalte der Tabelle 3 mitgeteilt. Aus dieser Tabelle ist abzulesen, daß die Messungen mit 243 bzw. 228 Quanten/Atom (alle Atome

Tabelle 3. Sodalösung.

Vergleichslichtquelle	Gesamtzahl der Atome pro cm³	$B = \log \frac{N f l}{b}$	$B - 0{,}790$	Quantenzahl pro Atom sec	$\frac{D_2}{D_1}$
Quecksilberlampe	$7{,}21 \cdot 10^{10}$	0,955	0,165	243	2,10
	$2{,}09 \cdot 10^{12}$	2,417	1,627	137	—
	$4{,}16 \cdot 10^{14}$	4,716	3,926	10,2	—
Natriumbrenner mit konzentrierter Lösung	$2{,}40 \cdot 10^{12}$	—	—	—	1,61
	$2{,}15 \cdot 10^{11}$	1,430	0,640	228	2,10
	$4{,}10 \cdot 10^{14}$	—	—	—	—
	$1{,}24 \cdot 10^{12}$	2,190	1,400	174	—
Bandlampe[1])	$1{,}20 \cdot 10^{12}$	2,175	1,385	172	1,66
	$1{,}91 \cdot 10^{12}$	2,377	1,587	146	1,59

mitgerechnet!) ein Intensitätsverhältnis 2,1 zeigen, was darauf hinweist, daß die Selbstumkehrung so gut wie aufgehoben ist. Dividiert man durch eine etwas größere Zahl, so wird man also das in Fig. 6 aufgetragene Verhältnis bekommen. Verschiebt man alsdann alle Punkte parallel an der Abszisse, bis man so gut wie möglich Übereinstimmung mit der theoretischen Kurve bekommen hat, so ist diese Verschiebung ein Maß für die gesuchte Korrektion.

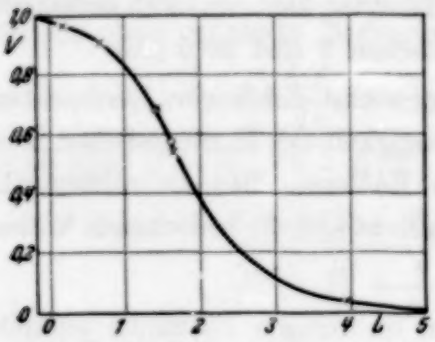


Fig. 6.

Die beste Anpassung wurde bei 251,5 Quanten/Atom und einer Verschiebung über einen Abstand $-0{,}790$ erhalten, es waren also 16,2% der Gesamtzahl der Atome in der zerstäubten Lösung als Atome in der Flamme anwesend. Auf ein freies Atom und eine Sekunde beträgt also die Quantenzahl:

$$\frac{251{,}5}{0{,}162} = 1550 \text{ Quanten/Atom} \cdot \text{sec}.$$

Nach diesen Messungen hat also die Verweilzeit den Wert

$$\tau = \frac{g_{2\,p_1} + g_{2\,p_2}}{g_{1s} \cdot q} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}} = \frac{3}{1550} e^{-\frac{1{,}432}{5{,}893 \cdot 10^{-5} \cdot 2080}} = 1{,}63 \cdot 10^{-8} \text{ sec}.$$

Zum Schluß wurden nach dem Auffinden der Hauptfehlerquelle noch einige Emissionsmessungen an der mit Boraxperlen gefärbten Flamme ausgeführt.

[1]) In Fig. 6 mit (○) bezeichnet.

In der Aufstellung wurde jetzt eine spaltförmige Öffnung im Schirm vor der Lichtquelle benutzt (hoch 0,273 cm, breit 1,20 cm). Die Länge des leuchtenden Teiles des Bändchens der Normallampe ist 1,85 cm, so daß dies Licht im Verhältnis 0,273/1,85 abgeschwächt wird. Die benutzte Bandlampe war auf Homogenität untersucht. Hierbei wurde innerhalb der Meßfehler keine Ungleichmäßigkeit gefunden.

Aus Fig. 4 ist zu schließen, wie groß der Teil der Atome ist, welcher paralleles Licht durch den Spalt wirft. Das Verhältnis der Oberfläche in dieser Figur ergab einen Wert 0,305. In Tabelle 4 sind die in solcher

Tabelle 4.

Borax g/sec	Nl Atome/cm²	D_1			D_2		
		$\log \frac{Nf_1 l}{b}$	Korrektion für Selbstumkehrung (Fig. 5)	Quanten/Atom, sec (Korr.)	$\log \frac{Nf_2 l}{b}$	Korr. usw.	Quanten usw.
$9{,}26 \cdot 10^{-6}$	$1{,}80 \cdot 10^{13}$	2,662	5,84	578	2,963	8,40	1108
$2{,}64 \cdot 10^{-5}$	$5{,}13 \cdot 10^{13}$	3,116	10,0	547	3,417	14,2	1080

Weise erhaltenen Resultate mitgeteilt. Versuche, mit schwächer gefärbten Flammen zu arbeiten, mißlangen, weil der Übergang zwischen stark gefärbter und ungefärbter Flamme bei der Vertikalverschiebung der Boraxperlen sehr schroff ist. Die aus diesen Messungen berechneten Verweilzeiten (jetzt bei 2090° K) betragen bzw.

$$1{,}55;\quad 1{,}61_5;\quad 163_5;\quad 1{,}66 \cdot 10^{-8}\,\text{sec}$$

oder durchschnittlich $1{,}61_5 \cdot 10^{-8}$ sec in guter Übereinstimmung mit der ersten Meßreihe.

Schluß. Aus dem Erreichen des Verhältnisses 2,1 der Intensitäten der D-Linien folgt, daß bei diesen Emissionsmessungen die Selbstumkehrung sehr gering sein muß. Andererseits hat sich gezeigt, daß die Meßpunkte für die Emission der mit Sodalösung gespeisten Flamme mit der aus Absorption der mit Boraxperlen gefärbten Flammen erhaltenen Kurve durch paralleles Verschieben zur Deckung zu bringen waren (Fig. 6); das gilt, soweit diese Kurve durch Meßpunkte festgelegt war, indem der theoretisch zu erwartende weitere Verlauf dieser Kurve an die anderen Punkte der Emissionsversuche mit Sodalösung im Zerstäuber anschloß. Die hierdurch erhaltene Verlängerung des durch Messungen festgelegten Teiles der Absorptionskurve bringt diese in das wichtige Gebiet, wo $\log Nfl/b < 1$ ist

(Fig. 1). Hier spielt nur die gut bekannte Dopplerverbreiterung eine erhebliche Rolle, und zwar zugunsten der fast vollständigen Aufhebung der Selbstumkehrung, so daß nur hier die Übereinstimmung von Experiment und Theorie zu prüfen ist.

Nun stellt sich heraus, daß die experimentelle Kurve tatsächlich im schmalen Gebiet zwischen $a = 0$ und $a = \infty$ für $\log Nfl/b < 1$ liegt. Hiermit ist die Richtigkeit der Wahl der Oszillatorstärken f_n bewiesen. Da f_n nach der Formel von Ladenburg (a. a. O.) mit A_m^n zusammenhängt, hat A_m^n auch den durch die klassische Theorie gegebenen Wert. Zuverlässiger hätte das Ergebnis sein können, wenn auch die Absorptionsmessungen bis in dies Gebiet hätten fortgesetzt werden können. Die Ungenauigkeit der Intensitätsmessungen wächst aber, wie aus dem Verhältnis der D-Linien deutlich hervorgeht, schnell, sobald $A/2\,bI_0$ unter den Wert 5 herabsinkt.

Die beiden Emissionsmessungen an der mit Boraxperlen gefärbten Flamme haben nur Sinn als Kontrolle für die anderen Versuche. Sie brauchen Korrektionsfaktoren, welche mit Hilfe der Fig. 5 bestimmt sind. Die Richtigkeit dieses aus der Theorie folgenden Zusammenhangs soll aber erst nach der besprochenen Methode geprüft werden. Eine befriedigendere Lösung ist ja, den Korrektionsfaktor für die Emissionsversuche mit der Sodalösung im Zerstäuber durch den Vergleich mit diesen Emissionsversuchen zu bestimmen, wobei dem geringen Temperaturunterschied der beiden Flammen Rechnung getragen werden muß. Man findet dann einen etwas größeren Korrektionsfaktor und als Endwert für die Verweilzeit dasselbe Resultat wie bei den Versuchen mitgeteilt ist. Wir haben aber vorgezogen, die geschichtliche Entwicklung zu geben.

Die klassische Theorie erwartete einen Wert für die Übergangswahrscheinlichkeit

$$A_m^n = \frac{1}{\tau} = \frac{2e^2\omega^2}{3mc^3} = 0{,}639 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$$

und Sugiura mit Hilfe der Wellenmechanik

$$A_m^n = 0{,}623 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}.$$

Durchschnittlich beträgt der durch uns gefundene Wert $0{,}62 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$. Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche sind nicht genügend genau, um zu entscheiden, welcher dieser Werte die experimentell gefundene Übergangswahrscheinlichkeit am besten approximiert.

Das Endergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Ladenburg, Minkowski u. a.[1]), nicht aber mit den Messungen an Kanalstrahlen von Kerschbaum, der für Natrium eine Verweilzeit von $3{,}7 \cdot 10^{-8}$ sec fand.

Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zeigt, daß die durch Ladenburg und Minkowski[1]) angenommene Verringerung der Zahl der freien Atome durch Bildung von Natriumverbindungen wie Na_2O so gering ist, daß sie innerhalb der Meßfehler liegen muß. Die beobachtete Verringerung soll eine Folge der zu langsamen Verdampfung der Wassertröpfchen sein, falls die Flamme durch Zerstäubung gefärbt wird.

---

[1]) R. Ladenburg u. R. Minkowski, Ann. d. Phys. (4) **87**, 298, 1928.

Einfluß der Abschirmung auf die Intensitäten der Röntgendiagrammlinien.

Von **J. A. Prins** in Groningen.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juni 1932.)

Zwischen den beobachteten und den aus dem Wasserstoffmodell errechneten Intensitäten bestehen systematische Unterschiede, die im ultraweichen Gebiet sehr große Werte annehmen. Eine Erklärung ergibt sich aus dem nicht-Coulombschen Verlauf des atomaren Feldes.

§ 1. Bekanntlich läßt sich das Zustandekommen der Röntgendiagrammlinien durch die Bewegung eines einzelnen Elektrons in einem Zentralfeld beschreiben. Wentzel[1]) hat aus dieser Vorstellung unter Annahme eines Coulombschen Feldes (Wasserstoffmodell) Werte für die relativen Intensitäten in der *K*- und *L*-Serie abgeleitet. Im harten Röntgengebiet stimmen diese Zahlen einigermaßen mit den gemessenen überein, aber die Übereinstimmung ist nicht vollständig[2]); im weichen und namentlich im ultraweichen Röntgengebiet steigen die Abweichungen stark an[3]) [4]), wie weiter unten näher ausgeführt wird. Auch das kräftige Auftreten von Übergängen mit gleichbleibender Hauptquantenzahl[5]) [4]) im ultraweichen Gebiet bedeutet eine Abweichung derselben Art[3]). Die vorliegende Arbeit versucht zu zeigen, daß die genannten Abweichungen sich alle grosso modo erklären lassen aus der Abweichung des inneren Atomfeldes vom Coulombschen Felde oder, anders ausgedrückt, aus dem *Unterschied* in der Abschirmung für die obere und für die untere Bahn des Elektrons.

§ 2. Die pro Sekunde von einem Volumenelement infolge eines bestimmten Übergangs als monochromatische Strahlung ausgesandte Energie beträgt[6])

$$\frac{8\pi^2 h e^4}{m c^3} \nu^3 N f. \tag{1}$$

Hierin sind π, h, e, m und c wohlbekannte Konstanten, ν ist die Frequenz der Strahlung, N die Zahl der Atome im Volumenelement, welche im Zeit-

---

[1]) G. Wentzel, Die Naturwissensch. **14**, 621, 1926.
[2]) A. Jönsson, ZS. f. Phys. **46**, 383, 1928.
[3]) J. A. Prins, ebenda **69**, 618, 1931.
[4]) J. A. Prins u. A. J. Takens, ebenda **75**, 741, 1932 und weiteres im Erscheinen.
[5]) J. Thibaud, Phys. ZS. **29**, 241, 1928.
[6]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 710, 1927.

mittel im oberen Zustand verkehren. Der wichtigste Faktor in (1) ist schließlich die Größe f, die sogenannte *Oszillatorenstärke* des betrachteten Übergangs[1]), die weiter unten eingehend behandelt wird.

Wir führen nun zwei Vereinfachungen ein, die den Hauptpunkt dieser Arbeit nicht berühren; die entsprechenden Korrektionen werden immer noch nachträglich angebracht werden können, wenn die Theorie der bezüglichen Fragen weiter fortgeschritten ist, als es jetzt der Fall ist.

Erstens lassen wir außer Betracht, daß N für verschiedene Anfangszustände verschieden ist. In dieser Größe stecken nämlich zwei nur sehr mangelhaft bekannte Faktoren, nämlich erstens die Anregungsfunktion[2]) und zweitens die Wahrscheinlichkeit des Verschwindens durch strahlungslose Übergänge. Beim Vergleich von Übergängen mit demselben Anfangszustand fällt die hierin liegende Unsicherheit natürlich fort. Es sei darauf hingewiesen, daß der Einfluß der verschiedenen statistischen Gewichte der verschiedenen Anfangszustände weiter unten bei der Berechnung von f in richtiger Weise berücksichtigt wird.

Zweitens lassen wir den Elektronenspin außer Betracht und fassen also die Komponenten der Multipletts (einfache und zusammengesetzte Relativitätsdubletts) zu „Linien" zusammen. Dementsprechend unterscheiden wir nur zwei L-Niveaus usw., die wir mit ungeraden römischen Ziffern andeuten:

Azimutale Quantenzahl l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3
Bezeichnung des Zustandes	K	L_{I}	L_{III}	M_{I}	M_{III}	M_{V}	N_{I}	N_{III}	N_{V}	N_{VII}
Besetzungszahl (statistisches Gewicht)	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14

Im uns hauptsächlich interessierenden ultraweichen Gebiet erscheint diese Art der Behandlung angesichts der Kleinheit der Aufspaltungen vollkommen natürlich. Im härteren Gebiet kann man in erster Näherung die Verteilung der Intensitäten über die einzelnen Multiplettkomponenten aus den bekannten Utrechter Summenregeln finden (1 : 2 bzw. 1 : 5 : 9). Wo diese fehlschlagen, wäre eben die zweite Stelle, an der die Theorie noch weiter zu entwickeln ist.

§ 3. Die Größe f in (1) wird unter Einbeziehung der statistischen Gewichte der kombinierenden Zustände 1 und 2 errechnet nach der Formel

$$f_{12} = \frac{2l}{3}\frac{\nu}{R} r_{12}^2. \qquad (2)$$

[1]) Y. Sugiura, Journ. de phys. **8**, 113, 1927; R. de L. Kronig u. H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **48**, 174, 1928.

[2]) Siehe z. B. D. Coster u. J. v. Zuylen, Nature **129**, 942, 1932; J. v. Zuylen, Dissertation Groningen.

Es bedeutet l die größte der beiden azimutalen Quantenzahlen, ν/R die Frequenz, gemessen in Rydbergeinheiten und schließlich

$$r_{12} = \int_0^\infty d\tau\, r^3\, \psi_1(r)\, \psi_2(r). \qquad (3)$$

In dieser letzten Formel sind ψ_1 und ψ_2 die radialen Bestandteile der Eigenfunktionen der beiden kombinierenden Zustände; r ist die Entfernung des Elektrons vom Atomkern, gemessen im Radius der ersten Bohrschen Bahn ($r_0 = h^2/4\pi^2 e^2 m = 0{,}536$ Å) als Einheit. Die Funktionen ψ_1 und ψ_2 sind normiert vorausgesetzt, d. h.

$$\int_0^\infty d\tau\, r^3\, \psi_1(r) = 1 \qquad \int_0^\infty d\tau\, r^3\, \psi_2(r) = 1.$$

Wenn dies nicht der Fall ist, muß (2) durch das Produkt dieser beiden Integrale dividiert werden.

§ 4. Setzt man für ψ_1 und ψ_2 die bekannten radialen Eigenfunktionen des Wasserstoffmodells ein, so ergeben sich die in der Tabelle 1 (dritte Spalte) angegebenen Werte.

Tabelle 1. Oszillatorenstärke der Röntgendiagrammlinien.

Übergang	Linie	Theoretische f-Werte	Experimentelle (relative) f-Werte		
	K		74 W	47 Ag	35 Br
$K \leftarrow L_{III}$	$\alpha_1 + \alpha_2$	0,832	(0,832)	(0,832)	(0,832)
M_{III}	β_1	158	136	092	091
N_{III}	β_2	058	054	011	006
	L		90 Th	74 W	46 Pd
$L_I \leftarrow M_{III}$	$\beta_3 + \beta_4$	0,872	0,05	0,25	0,34
N_{III}	$\gamma_2 + \gamma_3$	206	01	04	—
$L_{III} \leftarrow M_V$	$\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_1$	4,178	(4,18)	(4,18)	(4,18)
N_V	$\beta_2 + \gamma_1$	0,731	0,56	0,45	0,37
M_I	$l + \eta$	082	20	17	19
N_I	$\beta_6 + \gamma_5$	018	03	02	—
	M		74 W	46 Pd	
$M_I \leftarrow N_{III}$		0,971	—	—	
$M_{III} \leftarrow N_V$	$\gamma_1 + \gamma_2 + \delta$	3,708	2	0	
N_I		0,198	—	—	
$M_V \leftarrow N_{VII}$	$\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_1$	10,170	(10)	—	
N_{III}	ζ	0,108	3	5	

Neben den theoretischen f-Werten sind in der Tabelle einige experimentelle Relativwerte eingetragen. Diese sind in folgender Weise gewonnen worden: Die gemessenen Energien[1]) der Spektrallinien sind jeweils mit λ^3 multipliziert worden, die Komponenten der Multipletts dann zusammengenommen und die Ergebnisse mit einem Faktor erweitert, so daß die Oszillatorenstärke für die stärkste Linie den theoretischen Wert annimmt (eingeklammerte Zahlen). Es liegen nämlich wegen der erwähnten Unsicherheit des Faktors N in (1) keine Absolutmessungen von f-Werten in Emission vor. Die angegebenen Zahlen könnten jedoch durch Benutzung der für die kontinuierliche Absorption gemessenen f-Werte absolut gemacht werden. Wenn nämlich diese Zahlen für ein bestimmtes Niveau zu der Summe der f-Werte der Emissionslinien addiert werden, welche dieses Niveau zum Endzustand haben, so soll die Besetzungszahl dieses Niveaus herauskommen[2]). Es steigen nun bekanntlich die f-Werte der kontinuierlichen Absorption bei abnehmender Atomnummer an, und zwar für die K-Absorption[3]) von etwa 1 bis etwa 2, für die sämtlichen L-Absorptionen[4]) von etwa 4 bis etwa 8. Auch die Unterverteilung der letzten Zahlen über L_{I} und L_{III} ist durch neuere Untersuchungen[5]) einigermaßen bekannt geworden. Bei Berücksichtigung dieser Tatsachen würden die in der Tabelle angegebenen experimentellen Zahlen in absolutem Maße alle ein wenig kleiner werden, und zwar für leichte Elemente etwas mehr als für schwere. Wir haben diese Verbesserung unterlassen, weil schon aus den angegebenen Relativwerten einige Besonderheiten ersichtlich sind, denen wir uns jetzt zuwenden.

Fig. 1. Relative Oszillatorenstärken in der K-Serie ($K\alpha = 0{,}832$ gesetzt) als Funktion der Atomnummer.

---

[1]) Zusammenstellung für die K- und L-Reihe in Siegbahn, Spektr. d. Röntgenstr. (2. Aufl.); für die M-Serie stellen die angegebenen Zahlen Schätzungen dar, die für 74 W auf Angaben von Thoraeus und Lindberg, für 46 Pd auf Aufnahmen von Verfasser und Takens beruhen.

[2]) R. de L. Kronig und H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **48**, 174, 1928.

[3]) Zusammenstellung in J. A. Prins, ZS. f. Phys. **47**, 479, 1928; Kronig u. Kramers, l. c.

[4]) R. A. Houstoun, Phil. Mag. **2**, 512, 1926.

[5]) M. Wolf, Proc. Amsterdam **35**, 547, 1932; Dissertation Groningen 1932.

Die Fig. 1 stellt für die K-Serie ausführlicher dasselbe dar wie die Tabelle 1. Hieraus ist ersichtlich: Der f-Wert der $K\beta_1$-Linie nimmt mit abnehmendem Atomgewicht stärker ab als der der $K\alpha$-Linie, der der $K\beta_2$-Linie noch stärker. Für große Atomnummern nähern sich die experimentellen Werte den theoretischen.

In Fig. 2 sind ebenso die Oszillatorenstärken in der L-Serie dargestellt, unter Beschränkung auf Übergänge nach L_{III}. Hierbei ist folgende Erscheinung hervorzuheben: Relativ zu $L\alpha$ liegt die Oszillatorenstärke von $\beta_2+\gamma_1$ niedriger als der theoretische Wert[1]), während bei $l+\eta$ das Umgekehrte der Fall ist.

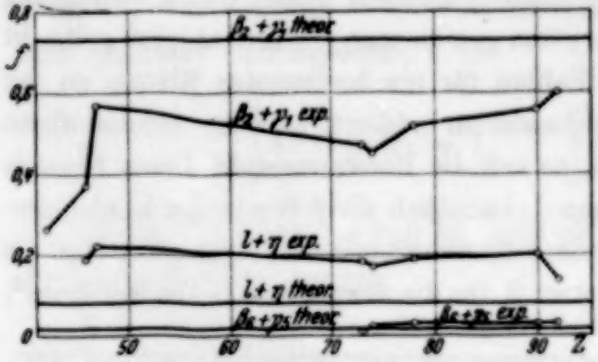


Fig. 2. Relative Oszillatorenstärken in der L-Serie ($L\alpha = 4{,}18$ gesetzt) als Funktion der Atomnummer.

Diesem Befund lassen sich ähnliche im ultraweichen Gebiet zufügen, wo allerdings nur Schätzungen vorliegen:

Erstens scheint die eben erwähnte zu große Oszillatorenstärke von $L(l+\eta)$ im ultraweichen Gebiet noch zuzunehmen: Für 22 Ti erscheint die Linie auf reproduzierten Aufnahmen von Kellström[2]) ungefähr gleich stark wie $L\alpha$. Allerdings hat die letzte Linie hier nicht mehr die volle Stärke, weil der obere Zustand nur mit 2 anstatt 10 Elektronen besetzt ist. Doch bleibt die Aussage bestehen, wenn wir dies durch eine Multiplikation von $L\alpha$ mit 5 in roher Weise in Rechnung setzen. Auch die Tatsache, daß Verfasser und Takens[3]) die $l+\eta$-Linie noch bei 16 S haben photographieren können, weist auf eine ziemlich große Oszillatorenstärke hin. Andererseits ist die Intensität von $L(\beta_3+\beta_4)$ (Endzustand L_I) im ganzen ultraweichen Gebiet schon fast Null geworden.

Zweitens findet sich ein durchaus ähnliches Verhalten bei $M\zeta$ bzw. $M\gamma$ im ultraweichen Gebiet, wie schon an anderer Stelle bemerkt wurde[3]).

---

[1]) Es kommt mir vor, daß der Meßpunkt für 47 Ag $L(\beta_2+\gamma_1)$ in Fig. 2 zu hoch liegt. Es beruht auf Messungen von A. Jönsson (ZS. f. Phys. **41**, 221, 1927; vgl. auch M. Siegbahn, Spektr. d. Röntg. **2**, 360, 1931) und ergibt einen Sprung zwischen 47 Ag und 46 Pd, dessen Größe mir vom theoretischen Standpunkt übertrieben erscheint.

[2]) G. Kellström, ZS. f. Phys. **58**, 511, 1929.

[3]) J. A. Prins und A. J. Takens, ZS. f. Phys. **63**, 741, 1932 und weiteres im Erscheinen.

In der Tabelle 1 ist dies für 46 Pd zum rohen Ausdruck gebracht. Dieselbe Abweichung von der Theorie findet sich übrigens in geringerem Maße schon bei 74 W.

§ 5. Die besprochenen Eigentümlichkeiten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Bei hohen Atomnummern nähern sich die Intensitäten denen des Wasserstoffmodells, bei abnehmenden Atomnummern treten immer stärkere Abweichungen in folgendem Sinne auf: Hohe Hauptquantenzahl oder hohe azimutale Quantenzahl in der oberen Bahn verringern die Intensität gegenüber der theoretischen, in der unteren Bahn dagegen haben sie den umgekehrten Einfluß.

Diese empirische Regel soll jetzt theoretisch begründet werden. Dazu betrachten wir den Ausdruck (3), welcher hauptsächlich den Intensitätsverlauf im periodischen System beherrscht. Wir zerlegen den Integranden in die zwei Faktoren $r^{3/2}\psi_1(r)$ und $r^{3/2}\psi_2(r)$; für das Wasserstoffmodell sind diese Funktionen in Fig. 3 dargestellt.

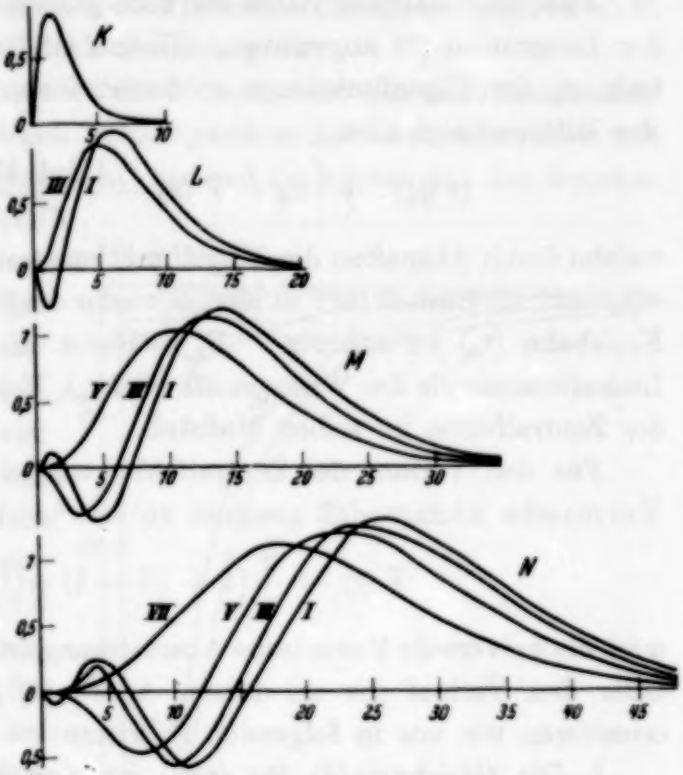


Fig. 3. „Eigenfunktionen" für das Wasserstoffmodell. Vertikal $r^{3/2}\psi$, horizontal r.

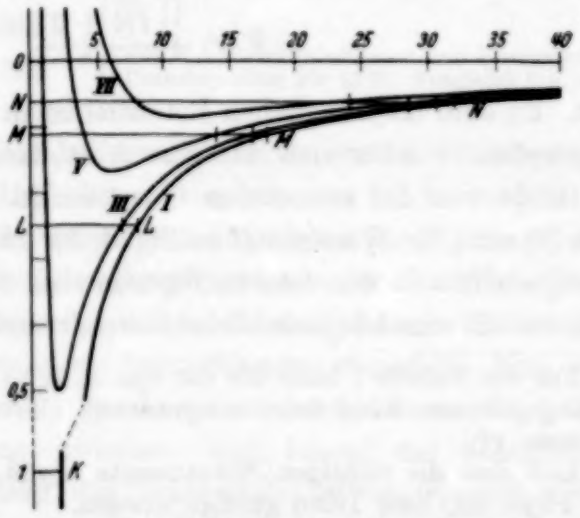


Fig. 4. „Potentialmulden" für das Wasserstoffmodell. Vertikal E ($= \nu/R$), horizontal r.

Man könnte nun diese Kurven zur graphischen Berechnung der Größen r_{12} für das Wasserstoffmodell verwenden; das wäre jedoch hier

ein Umweg, weil sich in diesem Falle die Integrale (3) elementar berechnen lassen[1]).

Für ein wirkliches Atom ist man jedoch auf graphische Ausführung der Integration (3) angewiesen. Hierzu sind zuerst die radialen Bestandteile ψ_k der Eigenfunktionen zu konstruieren. Sie genügen bekanntlich der Differentialgleichung

$$(r\,\psi_k)'' + \left[E_k - V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right](r\,\psi_k) = 0, \tag{4}$$

welche durch Abspalten der Kugelfunktionen aus der Schrödingergleichung entsteht. Als Einheit für r ist hierbei wieder der Radius der ersten Bohrschen Kreisbahn (r_0) zu nehmen. E_k bedeutet die Energie, gemessen in der Ionisationsenergie des Wasserstoffs ($e^2/2\,r_0$), $V(r)$ ist die potentielle Energie des Zentralfeldes im selben Maßstab.

Für den Verlauf des Zentralfeldes erscheint mir nun das Thomas-Fermische Atommodell geeignet zu sein[2]). Wir setzen also

$$V(r) = \frac{2}{r}\,[1 + (Z-1)\,\varphi(1{,}13\,Z^{1/3})], \tag{5}$$

φ ist die universelle Fermische Abschirmungsfunktion, Z die Atomnummer. Über den Verlauf der zu diesem Ansatz (5) gehörigen Eigenfunktionen orientieren wir uns in folgenden Schritten:

1. Die Gleichung (4) für $(r\,\psi_k)$ ist von derselben Gestalt wie die Schrödingersche Gleichung für einen Massenpunkt, der sich in einer eindimensionalen „Potentialmulde"

$$V(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} \tag{6}$$

bewegt. Zu dem ursprünglichen Potential ist in diesem Ausdruck ein Term hinzugetreten, welcher sich wie eine Abstoßung durch den Kern äußert, deren Größe von der azimutalen Quantenzahl l abhängt. Die Potentialmulden (6) sind für Wasserstoff in Fig. 4, für 22 Ti, 47 Ag, 79 Au in Fig. 5, 6, 7 dargestellt. In den letzten Figuren sind die *experimentellen* Energiewerte[3]) für die uns hauptsächlich interessierenden Niveaus als horizontale

[1]) Für die Tabelle 1 habe ich die von A. Kupper (Ann. d. Phys. **86**, 521, 1928) angegebenen Ausdrücke ausgewertet; sie ergeben nach Multiplikation mit 2 unser $r^2_{1\,2}$.

[2]) Daß dies die richtigen Niveauwerte ergibt, ist schon von F. Rasetti (ZS. f. Phys. **49**, 546, 1928) gezeigt worden.

[3]) Die von uns gewählte Energieskale ist identisch mit der üblichen ν/R-Skale. Für 22 Ti und 79 Au sind die Zahlenwerte aus Siegbahn, Spektr. d. Röntgenstr. (2. Aufl.), genommen worden; für 47 Ag ist der Mittelwert aus diesen Zahlen und den von Coster, Müller-Pouillet (11. Aufl.) angegebenen gebildet, weil die ersteren offensichtlich etwas zu klein sind.

Gerade eingetragen; es vereinfacht die Lösung von (4) in willkommener Weise, daß diese Zahlen durch das Experiment im allgemeinen als hinlänglich genau bekannt gelten dürfen. Für kleine Energiewerte (etwa < 5) ist übrigens die Unsicherheit doch ziemlich groß.

2. Im klassischen Falle würde der Massenpunkt des eindimensionalen Oszillators zwischen den beiden Schnittpunkten der Potentialmulde mit der bezüglichen „Energiehorizontalen" hin und her schaukeln. Am längsten würde er dabei in der Nähe der Umkehrpunkte verweilen, und zwar viel länger in der Nähe des rechten als in der des linken Umkehrpunktes, weil die Potentialmulde dort viel flacher verläuft, so daß die Geschwindigkeit länger klein bleibt. Diese Eigenschaft spiegelt sich nun bekanntlich auch in der Gestalt der Eigenfunktionen ab, wie übrigens für das Wasserstoff-Modell aus Fig. 3 und 4 hervorgeht. Allerdings stellt die Fig. 3 die Funktionen $r^{3/2}\psi_k$ anstatt $r\psi_k$ dar, aber auf diesen geringen quantitativen Unterschied wollen wir nicht zu sehr achten.

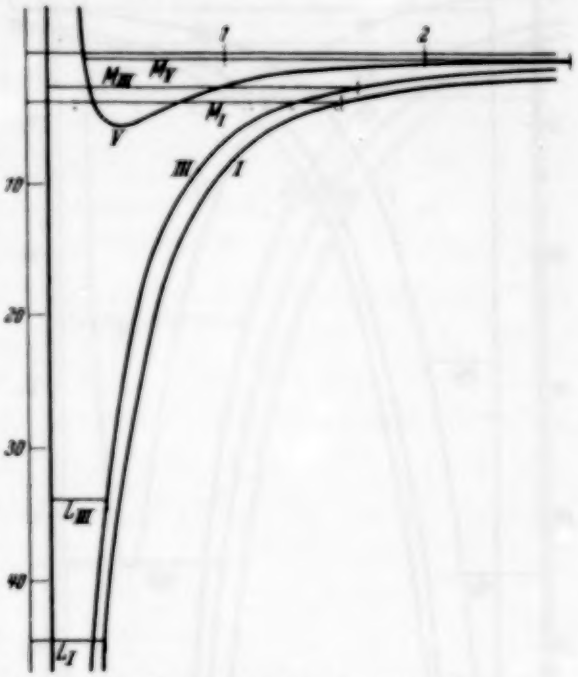


Fig. 5. „Potentialmulden" und klassische Umkehrpunkte für 22 Ti. Vergleich Fig. 4.

3. Die Funktion $r\psi_k$ hat bekanntlich ihren letzten Wendepunkt an der Stelle des klassischen Umkehrpunktes, wie aus (4) hervorgeht. Ein wenig links von diesem Punkt werden wir angesichts der Fig. 3 und 4 auch in den Fig. 5, 6, 7 ein *ausgeprägtes Hauptmaximum* der Funktion $r^{3/2}\psi_k$ erwarten. Nähere Betrachtung zeigt, daß in diesen Fällen die Nebenmaxima relativ noch mehr zurücktreten als beim Wasserstoffmodell. Nun werden im allgemeinen die Integrale (3) einen um so größeren Wert haben, je geringer die Entfernung zwischen den Lagen der Hauptmaxima der zwei bezüglichen Faktoren des Integranden $r^{3/2}\psi_1(r)$ und $r^{3/2}\psi_2(r)$ ist. Das bedeutet: *Die Intensitäten werden im allgemeinen um so größer ausfallen, je näher die (in Fig. 4, 5, 6, 7 jeweils markierten) rechten Umkehrpunkte der beiden bezüglichen klassischen Bahnen aneinander heranrücken. Das ergibt nun gerade die am Anfang dieses Paragraphen*

aufgestellte empirische Regel, wie aus einem Vergleich der Fig. 5, 6, 7 mit Fig. 4 abzulesen ist.

Beispielsweise liegt bei 47 Ag (Fig. 6) der N_{III}-Umkehrpunkt dichter am M_{V}-Umkehrpunkt als der N_{V}-Umkehrpunkt am M_{III}-Umkehrpunkt, während es im Wasserstoffmodell (Fig. 4) umgekehrt ist. Dies erklärt die Zunahme von $M\zeta$ relativ zu $M\gamma$ im weichen und ultraweichen Gebiet, die im vorigen Paragraphen erwähnt wurde. Allgemein werden durch die Abschirmung die Bahnen um so mehr nach innen gezogen, je kleiner die azimutale Quantenzahl ist[1]). Diese aus den Figuren ersichtlichen Verhältnisse stehen in engster Beziehung zu den Eigentümlichkeiten, welche sich im Aufbau des periodischen Systems offenbaren: Hinsichtlich der Bindungsstärke der äußersten Elektronen konkurriert bekanntlich die azimutale Quantenzahl bei wachsender Atomnummer jeweils eine Zeitlang erfolgreich mit der Hauptquantenzahl; infolge der wachsenden Kernladung schlägt zu bestimmter Zeit die Bilanz um. Aber auch dann ist anfangs (d. h. gerade im ultraweichen Gebiet) der Einfluß der azimutalen Quantenzahl noch sehr merklich, während bei wachsender Atomnummer dieser Einfluß immer mehr zurücktritt (Wasserstoffmodell). Die vorliegende Arbeit macht nun den Versuch, diesen Sachverhalt von der *Bindungsstärke* auf die *Lage* der Maxima der Eigenfunktionen zu übertragen.

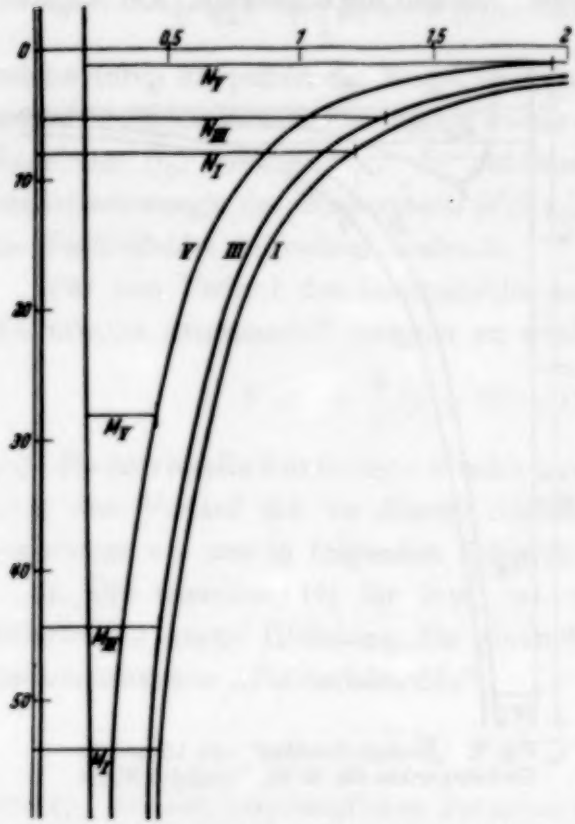


Fig. 6. Potentialmulden und klassische Umkehrpunkte für 47 Ag. Vergleich Fig. 4.

§ 6. Es wäre natürlich erwünscht, mittels genauer Rechnung zu prüfen, ob die gemachten Ansätze die (übrigens noch sehr unvollkommen ge-

[1]) Auch der erwähnte Einfluß der Hauptquantenzahl ist aus den Figuren ersichtlich. Dieser ist darauf zurückzuführen, daß die zu verschiedenen Hauptquantenzahlen gehörigen Bahnen durch den Einfluß der Abschirmung weiter auseinander gezogen werden als im Wasserstoffmodell.

messenen) Intensitäten einigermaßen quantitativ erklären können. Die dazu erforderliche Konstruktion der Eigenfunktionen erscheint jedoch ziemlich zeitraubend[1]), so daß ich einfachere Methoden gesucht habe, leider nur mit mäßigem Erfolg.

Erstens findet sich bei Kronig und Kramers (l. c.) schon eine Abschätzungsmethode. Sie setzen sowohl für die untere wie für die obere Bahn Wasserstoffeigenfunktionen an, jedoch mit *verschiedenen* effektiven Kernladungen Z' bzw. Z''. Es wird dann gezeigt, daß in einer Potenzreihenentwicklung nach $\delta = (Z' - Z'')/Z'$ die Oszillatorenstärke in der K-Serie im Verhältnis $(1 - \delta + \cdots)$ kleiner ausfällt als für Wasserstoff. Diese Formel wird den Verhältnissen in der K-Serie (siehe § 4) wohl ziemlich gerecht. Im allgemeinen führt sie jedoch nicht viel weiter als die vorhergehenden Betrachtungen, weil keine Regel vorliegt, um die effektiven Kernladungen im obigen Sinne bei einigermaßen starker Abschirmung zu bestimmen.

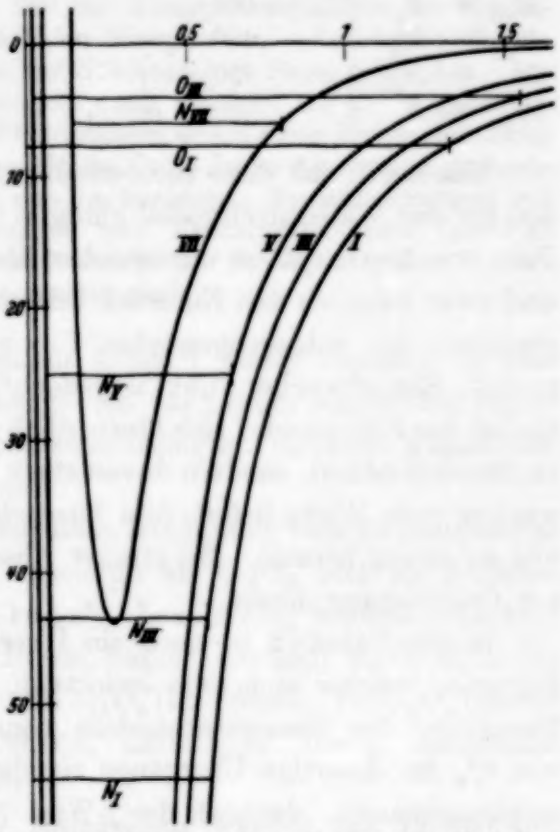


Fig. 7. Potentialmulden und klassische Umkehrpunkte für 79 Au. Vergleich Fig. 4.

Zweitens habe ich versucht, mit den von Slater[2]) angegebenen Eigenfunktionen weiter zu kommen. Deren radiale Bestandteile sind von der einfachen Gestalt

$$\psi_k = r^{n_k - 1} e^{-\frac{Z_k}{n_k} r}, \tag{7}$$

und es werden bestimmte Regeln gegeben, um die „effektive Hauptquantenzahl" n_k und die „effektive Kernladungszahl" Z_k für jeden Zustand zu bilden. Mit dem Ansatz (7) folgt nun ohne Mühe aus (3)

$$r_{12}^2 = \frac{\Pi^2 (n_1 + n_2 + 1)\, (2 Z_1/n_1)^{2 n_1 + 1}\, (2 Z_2/n_2)^{2 n_2 + 1}}{\Pi (2 n_1)\, \Pi (2 n_2)\, (Z_1/n_1 + Z_2/n_2)^{2 n_1 + 2 n_2 + 4}}. \tag{8}$$

[1]) Siehe z. B. Y. Sugiura, Phil. Mag. **4**, 495, 1927; A. Zwaan, Dissertation Utrecht 1929.

[2]) J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57, 1930.

Π bedeutet die Gaußsche Funktion. Als Beispiel möge die nach dieser Formel errechnete Tabelle 2 dienen.

Tabelle 2. Oszillatorenstärken in der 47 Ag M-Serie nach Slater.

Übergang	r_{12}^2	l	$\frac{\nu}{R}$ exp.	f
$M_V \leftarrow N_{III}$	0,123	2	23,0	3,77 ($M\zeta$)
$M_{III} \leftarrow N_V$	005	2	42,5	0,28 ($M\gamma$)
$M_{III} \leftarrow M_V$	100	2	15,7	2,09 (MM)
$M_I \leftarrow N_{III}$	030	1	48,5	0,97
$M_{III} \leftarrow N_I$	030	1	36,5	0,73

Man sieht, daß diese theoretischen f-Werte stark verschieden sind von den für das Wasserstoffmodell gültigen (Tabelle 1). Sie scheinen in diesem Falle wie überhaupt im ultraweichen Gebiet besser zu sein als die letzten, und zwar habe ich den Eindruck bekommen, daß das Slatermodell im allgemeinen im entgegengesetzten Sinne übertreibt als das Wasserstoffmodell. Ein schwacher Punkt ist jedoch[1]), daß beim Übergang zum härteren Gebiet das Slatermodell sich hinsichtlich der Intensitäten nicht dem Wasserstoffmodell nähert, sondern davon stark verschiedene und in diesem Gebiet weniger gute Werte liefert (die Intensität von $L\alpha$ z. B. kommt durchweg viel zu gering heraus). Bei starker Abschirmung kann es aber wenigstens zur Orientierung dienen.

In der Tabelle 2 ist auch ein Übergang innerhalb der M-Schale eingetragen, welcher sich, wie ersichtlich, als ziemlich kräftig ergibt. Bei Benutzung des Wasserstoffmodells kommt übrigens ebensogut der Wert von r_{12}^2 für derartige Übergänge ziemlich hoch heraus, aber es ist dann, strenggenommen, dennoch der f-Wert Null, weil ν/R Null ist. Auch im gewöhnlichen Röntgengebiet ist der ν/R-Wert für derartige Übergänge sehr viel kleiner als für die anderen Übergänge, so daß es nicht wundernimmt, daß die bezüglichen Linien hier nicht zu beobachten sind[2]). Im ultraweichen Gebiet wird dies anders, und das beruht letzten Endes jetzt darauf, daß auch die *Energie* hier relativ stark von der azimutalen Quantenzahl abhängt, wodurch die Energieunterschiede und also die ν/R-Werte innerhalb einer Schale von derselben Größenordnung werden wie zwischen benachbarten Schalen.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

[1]) Auch scheint es mir nicht den Tatsachen zu entsprechen, daß die S- und P-Elektronengruppen (in unserer Bezeichnung I- und III-) zu einer Gruppe zusammengefaßt werden.

[2]) J. A. Prins, ZS. f. Phys. **69**, 618, 1931.

Die Deutung der linienhaften Emissions- und Absorptionsspektren der Chromphosphore[1]).

Von **Otto Deutschbein** in Marburg (Lahn).

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1932.)

Die Emissionsspektren und der rote Teil der Absorptionsspektren der Chromphosphore bestehen aus starken, schmalen Hauptlinien, schwächeren Nebenlinien und verwaschenen Banden, die der Stokesschen Regel gehorchen. Die Hauptlinien werden als reiner Elektronensprung $^4F - {}^2G$ des Cr^{+++} gedeutet, die Nebenlinien als Aufspaltungen der Hauptlinien durch einen intramolekularen Starkeffekt. Auch der Übergang $^4F - {}^2H$ des Cr^{+++} ist in Absorption zu beobachten. Die Banden, die auch mit den beobachteten Ramanfrequenzen gut übereinstimmen, sind als Überlagerungen von Kristallgitter- bzw. Molekülschwingungen zu betrachten, die jedoch durch die Einlagerung des Leuchtstoffs etwas gestört sind.

In einer gleichzeitig erscheinenden Arbeit[2]) wurde versucht, in eine möglichst große Zahl von Grundmaterialien das Chrom leuchtfähig einzulagern; außerdem wurde die Phosphoreszenzfähigkeit mehrerer künstlicher und natürlicher Mineralien untersucht.

Es zeigte sich, daß das Chrom nur dann leuchtfähig vom Grundmaterial aufgenommen wird, wenn es sich isomorph als Cr_2O_3 oder als größeres Molekül in dessen Gitter einlagern kann[3]). Leuchtfähig wurden gefunden: Al_2O_3 (natürlicher und künstlicher Rubin, Saphir, Korund), MgO, $MgAl_2O_4$ (natürlicher und künstlicher Spinell), $ZnAl_2O_4$ (Zn-Spinell), $BeAl_2O_4$ (natürlicher Alexandrit), natürlicher Disthen, natürlicher Topas, natürlicher Smaragd und natürlicher Uwarowit.

Die Emissionsspektren dieser Substanzen wurden bei Licht- und Kathodenstrahlerregung bei + 20 und − 195° C aufgenommen und ebenso, soweit als möglich, die Absorptionsspektren.

1. Zusammenhang zwischen Emission und Absorption.

Die Emissionsspektren aller dieser Verbindungen liegen im roten und infraroten Spektralgebiet, und zwar zeigen alle Spektren den gleichen

---

[1]) Marburger Dissertation, II. Teil.

[2]) O. Deutschbein, Ann. d. Phys. **14**, 1932. Daselbst auch Zeichnungen und Tabellen der Spektren und alle experimentellen Einzelheiten.

[3]) E. Tiede u. R. Piwonka, Chem. Ber. **64**, 2252, 1931, fanden bei der Aktivierung von Al_2O_3 mit verschiedenen Schwermetallen, daß auch bei den Al_2O_3 · Rh- und Al_2O_3 · Ti-Phosphoren eine isomorphe Einlagerung des Leuchtstoffes vorzuliegen scheint.

Typ. Bei Zimmertemperatur tritt in der Mitte des Spektrums eine meist in ein Dublett aufgespaltene Hauptlinie auf, die auf beiden Seiten von verwaschenen Banden umgeben ist. Außerdem liegen auf der längerwelligen Seite mitunter noch schwache schmale Nebenlinien. Bei tiefen Temperaturen ist das ganze Spektrum schärfer und etwas nach kürzeren Wellen verschoben, außerdem fehlen die auf der kürzerwelligen Seite der Hauptlinien liegenden Banden fast ganz.

In Absorption treten im allgemeinen auch schmale Banden auf, und zwar im Ultraviolett, Blau, Gelb und im Rot, von denen die im roten Gebiet liegenden weitgehend mit dem Emissionsspektrum übereinstimmen. Die auftretenden Unterschiede sind aber gerade sehr interessant, da sie für die Deutung der Spektren wichtige Schlüsse zu ziehen erlauben. Bei Zimmertemperatur treten ebenfalls die starken Hauptlinien auf, ebenso die Nebenlinien und die kürzerwelligen Banden. Bei tiefen Temperaturen ist das ganze Spektrum schärfer und etwas nach kürzeren Wellen verschoben, aber sonst wenig verändert.

Während also die Haupt- und Nebenlinien in beiden Spektren mit gleicher Intensität auftreten, sind bei tiefen Temperaturen in Emission nur die langwelligen Banden zu beobachten, im Absorptionsspektrum nur die kurzwelligen. Betrachten wir die starken Hauptlinien als den unveränderten Elektronensprung, so gehorchen also die Banden der Stokesschen Regel, nach der Absorptionsbanden vorwiegend auf der kürzerwelligen Seite der Nullstelle ($n', n'' = 0, 0$) liegen, die Emissionsbanden auf der langwelligen.

Bei genauerer Untersuchung der Lage der Hauptlinien zeigte es sich jedoch, daß die Lage in beiden Spektren nicht die gleiche ist, sondern daß die beiden Spektren eine geringe Verschiebung gegeneinander aufweisen. Fig. 1 zeigt das gleichzeitig[1]) aufgenommene zehnfach vergrößerte Emissions- und Absorptionsspektrum eines natürlichen Alexandrits bei -195^0 C. Man erkennt deutlich, daß das untere Spektrum (*Abs*) etwas nach kürzeren Wellen (rechts) gegen das obere (*Em*) verschoben ist, und zwar beträgt die Verschiebung 1,7 cm^{-1} ($\sim$ 1 Å).

Bei der Selbstumkehr stark unsymmetrischer Linien im Bogen- und Funkenspektrum werden mitunter ähnliche Verschiebungen beobachtet[2]), doch liegen bei der Phosphoreszenz die Verhältnisse insofern anders, als hier die Emission durch Einstrahlung von außen angeregt wird. Dabei werden die tiefer liegenden

[1]) Näheres über die experimentelle Anordnung siehe O. Deutschbein, Ann. d. Phys. **14**, 1932.

[2]) H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie, Bd. II, S. 366, 1902.

Zentren wegen der starken Absorption nur sehr schwach erregt und das von ihnen emittierte Licht auf seinem Wege durch den Phosphor wieder stark absorbiert. Infolgedessen rührt das beobachtete Phosphoreszenzlicht im wesentlichen von den äußersten Schichten des Phosphors her, wo die Absorption nur wenig ausmacht. Bei den Bogen- und Funkenspektren dagegen sind die äußeren Teile meist kälter und emittieren infolgedessen auch viel weniger, so daß das beobachtbare Licht im wesentlichen von den inneren Teilen der Flamme bzw. des Bogens emittiert und dann von den äußeren Teilen absorbiert wird.

Außerdem muß man nach den Versuchen von Du Bois und Elias[1]) die absorbierende Schicht sehr stark wählen, um eine beobachtbare Selbstumkehr der Rubinlinien zu erhalten. Schließlich sind auch die betreffenden Linien

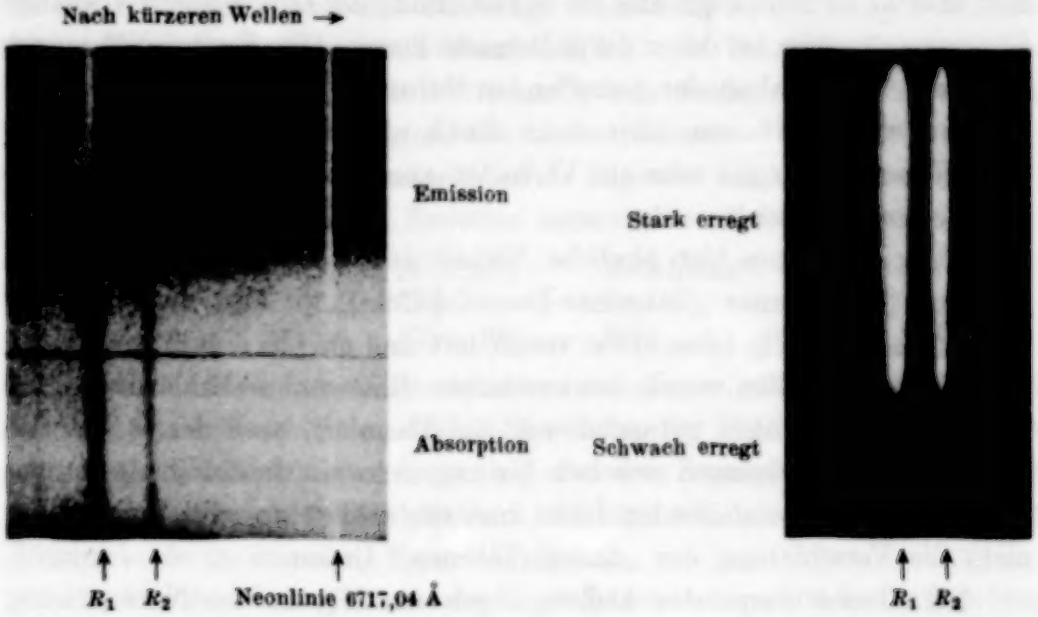


Fig. 1. Natürlicher Alexandrit, — 195° C.

Fig. 2. Natürlicher Alexandrit. — 195° C.

nicht so stark unsymmetrisch, wie es für eine Verschiebung durch Selbstumkehr notwendig ist. Fig. 2 zeigt die Hauptemissionslinien des Alexandrits (in der gleichen Vergrößerung wie Fig. 1) bei — 195° C mit verschieden starker Erregung. Man erkennt deutlich, daß die Linien weitgehend symmetrisch sind.

Auch ein Temperaturunterschied der in Emission bzw. Absorption untersuchten Teile des Kristalls könnte eine Verschiebung der Linien hervorrufen. Doch wurde zur Erregung nur schwaches Licht benutzt, dessen langwellige Strahlung durch ein starkes, 16 cm langes $CuSO_4$-Filter absorbiert wurde, und außerdem befand sich der Kristall direkt in dem flüssigen Stickstoff. Ein Unterschied bei verschieden starker Erregung konnte nicht festgestellt werden, und überdies müßte die beobachtete Verschiebung einem Temperaturunterschied von 20° C entsprechen.

Nach diesen Ausführungen dürfte der Unterschied in der Lage der Linien tatsächlich reell sein. Die Verschiebung ist dabei so gering, daß der

[1]) H. Du Bois u. G. J. Elias, Ann. d. Phys. **35**, 620, 1911.

Schwerpunkt der Emissionslinie noch immer auf die entsprechende — stets etwas verwaschene — Absorptionslinie (und umgekehrt) fällt. Es handelt sich anscheinend in beiden Spektren um dieselbe Linie, die aber im Emissionsspektrum etwas nach Rot, im Absorptionsspektrum nach Blau verwaschen ist. Tatsächlich besitzen ja auch diese relativ schmalen Hauptlinien stets eine gewisse Breite (etwa 3 bis 10 cm^{-1}), und man findet also aus der auftretenden Verschiebung, daß im festen Zustand *auch für die einzelne Linie als solche die Stokessche Regel gilt*, nach der im Absorptionsspektrum der blauverschobene, im Emissionsspektrum der rotverschobene Teil mehr hervortritt. Es muß dann also die Verwaschung der Linien durch Vorgänge hervorgerufen sein, bei denen die in Betracht kommenden Energiedifferenzen von dem Wärmeinhalt der betreffenden Substanz aufgenommen bzw. abgegeben werden können, aber nicht durch elektrische oder magnetische Aufspaltungen, für die man ein Verhalten analog der Stokesschen Regel nicht einsehen könnte.

Vielleicht liegen hier ähnliche Verhältnisse vor wie in den Ramanspektren (sogenannter „Cabannes-Daure"-Effekt), wo die gestreute, aber „unverschobene" Hg-Linie etwas verbreitert und um einen geringen Betrag nach längeren Wellen verschoben erscheint. Eine genaue Erklärung dieses Effektes ist noch nicht gefunden, und die Theorie[1]), nach der es sich um Schwebungserscheinungen zwischen den ungeordneten thermisch-elastischen Wellen und dem einfallenden Licht handelt, erklärt nur die Breite, aber nicht die Verschiebung der „unverschobenen" Linien.

Bei Zimmertemperatur konnte wegen der allgemeinen Verwaschung ein Unterschied in der Lage der beiden Spektren nicht gefunden werden; er ist vielleicht wegen des Auftretens anti-Stokesscher Glieder auch tatsächlich nicht vorhanden.

II. Zusammenhang zwischen Emissions- und Ramanspektrum.

Wie an anderer Stelle näher[2]) ausgeführt, zeigt reines α-Al_2O_3 im Ramanspektrum eine Frequenzdifferenz von 417 cm^{-1} [3]). Auch im Emissionsspektrum tritt eine ganz ähnliche Frequenzdifferenz auf, und zwar zwischen der relativ starken Bande ($\nu = 14006\ cm^{-1}$ bei Zimmertemperatur) und dem Hauptdublett ($\nu = 14416\ cm^{-1}$). Die Frequenzdifferenz beträgt

[1]) K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. S. 71. Berlin 1931.
[2]) O. Deutschbein, Ann. d. Phys., l. c.
[3]) Kürzlich hat J. Strong (Phys. Rev. **38**, 1818, 1931) im Ultrarot ein starkes Reflexionsmaximum des Al_2O_3 bei 23 $\mu = \sim 435\ cm^{-1}$ gefunden. Berücksichtigt man, daß die Reflexionsmaxima gegen die Eigenfrequenzen etwas nach kürzeren Wellen verschoben sind, so ergibt sich also gute Übereinstimmung.

410 cm^{-1}, also etwas weniger als die Ramanfrequenz. Diese Abweichung liegt nach den auf S. 500 dargelegten Erfahrungen an den Phosphoren der seltenen Erden[1]) durchaus in der zu erwartenden Richtung, da durch die Störung des eingelagerten Leuchtstoffes eine Frequenzverminderung der Gittereigenschwingungen hervorgerufen wird.

Bei — 195° C ist diese Bande in ein Dublett von etwas größerem Dublettabstand als das der Hauptlinien aufgespalten, doch sind hier die dazwischen fallenden anderen Banden sehr störend.

Die Banden auf der kürzerwelligen Seite liegen nicht symmetrisch zu den Hauptlinien, und eine eindeutige Zuordnung zu den entsprechenden langwelligen Banden ist noch nicht möglich. In Betracht kommen die Banden bei $\nu = 14784$ und 14939 cm^{-1}, von denen die eine besser im Frequenzabstand paßt, während die andere intensiver ist.

In der Literatur finden sich noch folgende Angaben über Ramanfrequenzen der von mir in Emission untersuchten Substanzen:

Beobachter	H. Nisi[2])	Krishnan[3])	H. Nisi[4])
Substanz	Topas	Topas	Beryll[5])
Frequenz (cm^{-1}) . .	911; 260	1053	694; 3602

Auffallend sind die Unterschiede beim Topas, deren Ursache nicht bekannt ist, und es könnten deshalb Zweifel an der Realität dieser Angaben auftreten. Vielleicht handelt es sich aber um Exemplare, die sich etwas in ihrem Aufbau unterscheiden, denn mitunter zeigen verschiedene Proben Unterschiede in ihrem F- bzw. OH'-Gehalt.

In dem Emissionsspektrum des Topas[6]) treten, wie schon dort angegeben, mehrere gleichgebaute Gruppenpaare auf, die mit α_1, α_2, β_1, β_2 usw. bezeichnet sind. Der Frequenzabstand $\gamma_1 \to R_1$ und $\gamma_2 \to R_2$ beträgt 898 und 882 cm^{-1}, im Mittel also $\nu = 890$ cm^{-1}. Dieser Wert stimmt recht gut mit dem von Nisi beobachteten überein, da, wie schon beim α-Al_2O_3 erwähnt, die Ramanfrequenzen etwas größer als die im Phosphoreszenzspektrum auftretenden sind.

Die Gruppen α_1 und α_2 haben einen Frequenzabstand von rund 200 cm^{-1} von den Hauptlinien. In Anbetracht der Frequenzverminderung in den Phosphoreszenzspektren kann man diesen Gruppen die Ramanfrequenz 260 cm^{-1} zuordnen. Daß dabei die Frequenzverminderung bei dieser

[1]) R. Tomaschek, ZS. f. Elektrochem. **9**, 737, 1930.
[2]) H. Nisi, Proc. Imp. Acad. Tokyo **5**, 127, 1929.
[3]) K. S. Krishnan, Ind. Journ. Phys. **4**, 131, 1929.
[4]) H. Nisi, Proc. Imp. Acad. Tokyo **5**, 407, 1929.
[5]) Gebaut wie Smaragd, jedoch ohne Chromgehalt.
[6]) O. Deutschbein, Ann. d. Phys. **14**, 1932, Fig. 6d.

Schwingung größer ist als bei der Gruppe γ, läßt darauf schließen, daß die betreffende Schwingung durch die Einlagerung des Leuchtstoffs stärker gestört ist als jene.

III. Deutung der Spektren.

Wie wir im vorhergehenden aus dem Bestehen der Stokesschen Regel für die verwaschenen Banden und der Übereinstimmung mit den Ramanfrequenzen gesehen haben, müssen wir die Hauptlinien als unveränderten Elektronenübergang deuten, die Banden als Überlagerung von Molekül- bzw. Kristallgitterschwingungen mit dem Elektronensprung. Die Nebenlinien haben anscheinend eine andere Ursache, da für sie die Stokessche Regel nicht gilt.

a) Die Hauptlinien. Wie zuerst G. C. Schmidt[1]) eindeutig gezeigt hat, ist die Phosphoreszenzfähigkeit z. B. des Al_2O_3 von geringen Mengen von Cr_2O_3 abhängig, die dem Grundmaterial beigefügt sein müssen. Wie a. a. O.[2]) näher ausgeführt, muß dabei das Chrom isomorph als Cr_2O_3 oder als größeres Molekül (z. B. als $BeCr_2O_4$ im $BeAl_2O_4$) eingelagert sein, um leuchtfähige Substanzen zu geben. Auch die linienhafte Absorption dieser Substanzen ist an die Anwesenheit von Cr_2O_3 gebunden, wie synthetische Al_2O_3-Kristalle mit und ohne Chromzusatz zeigten.

Andererseits zeigten von mir aufgenommene Reflexions- und Absorptionsspektren von gewöhnlichem Cr_2O_3 keine linienhafte Absorption. Es muß also das Chromoxyd in seinen Phosphoren in einem anderen Zustand vorliegen.

Interessanterweise besitzen die von Sauer[3]) genauer untersuchten Chromalaune $[Me^ICr(SO_4)_2 + 12\,H_2O]$ ein ganz ähnliches Absorptionsspektrum (mit einem scharfen Hauptdublett und verwaschenen Banden) wie die Chromphosphore, und auch die meisten anderen kristallwasserhaltigen Chromiverbindungen, sowie ihre wässerigen Lösungen[4]) zeigen relativ schmale Banden bei etwa 6700 Å. Dagegen besitzt gasförmiges $CrCl_3$, wie Saha und Deb[5]) fanden, ein anderes Absorptionsspektrum mit schmalen Banden bei 4000 Å.

Es tritt also bei den kristallwasserhaltigen Chromiverbindungen und den Chromphosphoren annähernd das gleiche Absorptionsspektrum auf,

---

[1]) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **13**, 622, 1903.
[2]) O. Deutschbein, l. c.
[3]) H. Sauer, Ann. d. Phys. **87**, 197, 1928.
[4]) O. Knoblauch, Wied. Ann. **43**, 738, 1891.
[5]) M. N. Saha u. S. C. Deb, Nature **127**, 485, 1931.

während gewöhnliches Cr_2O_3 und gasförmiges $CrCl_3$ andere Absorptionen zeigen. Ein analoges Verhalten hat Frommherz[1]) (daselbst auch weitere Literatur) bei den Alkalihalogenidphosphoren gefunden, die ebenfalls ein ganz ähnliches Absorptionsspektrum wie die Komplexsalzlösungen der entsprechenden Schwermetallsalze zeigen. Frommherz schließt daraus, daß die Phosphoreszenzzentren weitgehend die gleiche Konstitution wie die koordinativ gesättigten Komplexionen besitzen.

Auch beim Chrom kann man aus der Ähnlichkeit der Absorptionsspektren der Phosphore und kristallwasserhaltigen Chromiverbindungen (bzw. ihrer wässerigen Lösungen) auf einen ähnlichen komplexen Aufbau der beiden Substanzen schließen. Interessant ist dabei, daß nach W. L. Bragg[2]) alle hier besprochenen Grundmaterialien, soweit sie röntgenographisch untersucht sind, insofern einen ähnlichen Aufbau besitzen, als in allen diesen Verbindungen die Al-Atome oktaedrisch von je sechs O-Atomen umgeben sind. Da wir, wie schon erwähnt, annehmen müssen, daß das Chrom das Al in den Phosphoren isomorph vertritt, wird den Chromkomplexen die gleiche Struktur zukommen. Einen ähnlichen Aufbau zeigen aber auch die Chromalaune, wo die Cr-Atome von je sechs H_2O-Gruppen oktaedrisch umgeben sind. Wegen ihrer leichten Polarisierbarkeit werden dabei die O-Atome hauptsächlich an der Komplexbildung beteiligt sein.

Nach Saha[3]) wird die Absorption der Chromverbindungen im sichtbaren Gebiet dadurch hervorgerufen, daß eins der 3 *d*-Elektronen seinen Spin umkehrt. Die Elektronenanordnung im Cr-Atom ist bekanntlich:

Hauptquantenzahl n: . .	1	2	3	4
Untergruppe	*s*	*s p*	*s p d*	*s*
Elektronenzahl	2	2 6	2 6 5	1
Im Cr^{+++} dagegen	2	2 6	2 6 3	—

Alle Schalen außer der 3 *d*-Schale sind also beim Cr^{+++} abgeschlossen, und der tiefste Term ist derjenige größter Multiplizität, bei dem alle Spinvektoren parallel gerichtet sind. Im Falle des Cr^{+++} ist dies also ein Quadrupletterm, und zwar ein ^4F-Term.

Dagegen entsteht ein angeregter Term (von geringerer Multiplizität), wenn ein 3 *d*-Elektron seinen Spinvektor umkehrt, wobei dann ein Dublettterm entsteht, und zwar entweder ein ^2G- oder ein ^2H-Term. H. E. White[4])

[1]) H. Frommherz, ZS. f. Phys. **60**, 233, 1931.
[2]) W. L. Bragg, The structure of silicates. Leipzig, Akad. Verlagsges., 1930.
[3]) M. N. Saha, Nature **125**, 163, 1930.
[4]) H. E. White, Phys. Rev. **33**, 672, 1929.

hat das Funkenspektrum des Cr^{+++} analysiert und tatsächlich als tiefsten Term den ^4F-Term gefunden, ferner die ^2G- und ^2H-Terme als nächst höhere. Diese Terme kombinieren aber in dem von ihm beobachteten Spektrum nicht miteinander, in Übereinstimmung mit den Kombinationsregeln.

Interessanterweise sind aber die daraus berechneten Energiedifferenzen zwischen diesen Termen von ziemlich genau der gleichen Größe wie die in den Phosphoreszenz- und Absorptionsspektren beobachteten Frequenzen der Hauptlinien. Nach den Werten von White sind die Energiedifferenzen der Kombination $^4F - {}^2G$:

Kombination	$^4F_2 - {}^2G_5$	$^4F_3 - {}^2G_5$	$^4F_3 - {}^2G_4$	$^4F_4 - {}^2G_5$
Frequenz (cm^{-1}):	15 371	15 138	15 014	14 813

Kombination	$^4F_3 - {}^2G_4$	$^4F_4 - {}^2G_4$	$^4F_5 - {}^2G_5$	$(^4F_5 - {}^2G_4)$
Frequenz (cm^{-1}):	14 781	14 456	14 422	(14 065)

Nach der Auswahlregel $\Delta j = 1, 0$ fallen die ersten drei Kombinationen weg, und auch der Übergang $^4F_5 - {}^2G_4$ ist nur mit geringer Intensität zu erwarten. Dagegen besitzen die Dubletts $^4F_4 - {}^2G_5$ und $^4F_3 - {}^2G_4$, sowie $^4F_4 - {}^2G_4$ und $^4F_5 - {}^2G_5$ fast genau die gleiche Lage und den gleichen Dublettabstand wie die in den Phosphoreszenzspektren beobachteten Hauptdubletts. Ob es sich dabei in allen Grundmaterialien um dasselbe (aber verschieden stark verschobene) Dublett handelt, und welches von beiden in den Phosphoreszenz- bzw. Absorptionsspektren auftritt, läßt sich bis jetzt noch nicht entscheiden. Es ist auch möglich, daß in einigen Grundmaterialien das eine, in anderen aber das andere der beiden Dubletts auftritt. Die beiden Hauptdubletts beim Disthen[1]) lassen sich dann so erklären, daß dort beide Dubletts nebeneinander auftreten, da auch der Abstand der Dubletts voneinander in beiden Spektren fast der gleiche ist. Beim Disthen beträgt er 323 cm^{-1}, beim Cr^{+++} (berechnet) 338 cm^{-1}.

In den anderen Grundmaterialien ist dagegen immer nur eins von beiden Dubletts zu beobachten. Man würde dann die Dubletts des $BeAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, Smaragd, Topas, Disthen (zweites Hauptdublett) dem Übergang $^4F_4 - {}^2G_5$ und $^4F_3 - {}^2G_4$ zuschreiben, die des Al_2O_3, Uwarowits und Disthens (Hauptdublett) der Kombination $^4F_4 - {}^2G_4$ und $^4F_5 - {}^2G_5$. Die Verschiebung bei der Einlagerung in verschiedene Grundmaterialien wäre dann geringer, und besonders beim Al_2O_3 sehr gering. Das läßt sich durchaus verstehen, da beim Al_2O_3 das Cr_2O_3 als solches isomorph eingelagert ist und nicht als größere Verbindung wie bei den anderen Grundmaterialien.

[1]) O. Deutschbein, Ann. d. Phys. 14, 1932.

Es läßt sich auch noch keine Entscheidung treffen über die Frage, ob es sich bei den Hauptdubletts, vor allem bei den Substanzen mit geringem Dublettabstand, um zwei von vornherein verschiedene Elektronenübergänge handelt, oder ob dabei ein ursprünglich einfacher Übergang durch die molekularen Anisotropien aufgespalten wird. So ist z. B. beim MgO der Dublettabstand wahrscheinlich so gering, daß auch bei — 195° C nur eine einfache Hauptlinie beobachtet werden kann.

Die Annahme, daß es sich bei den Hauptlinien tatsächlich um die Kombination $^4F - {}^2G$ handelt, erhält dadurch eine starke Stütze, daß auch die den Übergängen $^4F - {}^2H$ entsprechenden Frequenzdifferenzen in den Absorptionsspektren der Phosphore beobachtet werden. Nach den Werten von White (l. c.) sind die Energiedifferenzen der nach der Auswahlregel $\Delta j = 1, 0$ zu erwartenden Kombinationen:

$^4F_4 - {}^2H_5$	$^4F_5 - {}^2H_6$	$^4F_5 - {}^2H_5$
20469	20329	20078 cm^{-1}.

In den Absorptionsspektren des Rubins und des Alexandrits treten aber in dem so errechneten Spektralgebiet je drei starke schmale Absorptionsbanden auf, und es liegt nahe, sie der Kombination $^4F - {}^2H$ zuzuschreiben. In Emission konnten diese Linien auch bei — 195° C nicht beobachtet werden, doch ist es möglich, daß sie bei noch tieferen Temperaturen auftreten. So hat z. B. Tomaschek[1]) bei MgO · Sm-Phosphoren bei — 170° C das Auftreten eines neuen Bandensystems beobachtet, das wahrscheinlich einem zweiten Elektronensprung zuzuschreiben ist.

Daß diese nach den Kombinationsregeln nicht zu erwartenden Übergänge überhaupt auftreten, hängt wohl mit der Komplexbildung zusammen. Außerdem sind diese Übergänge absolut genommen bei weitem nicht so häufig, wie es bei erlaubten Übergängen zu erwarten wäre. Sauer (l. c.) hat bei den Chromalaunen die Zahl der an der linienhaften Absorption beteiligten Chromatome bzw. -ionen quantitativ bestimmt und dabei gefunden, daß nur etwa jedes 10^8te Atom bzw. Ion absorbiert. Dagegen absorbiert beim $KMnO_4$ nach den Untersuchungen Schnetzlers[2]) jedes Molekül.

Es scheint danach berechtigt, die Hauptlinien der hier untersuchten Phosphoreszenz- und Absorptionsspektren der Kombination $^4F - {}^2G$ zuzuschreiben, die blauen Absorptionslinien dem Übergang $^4F - {}^2H$.

[1]) R. Tomaschek, ZS. f. Elektrochem. **9**, 737, 1930.
[2]) K. Schnetzler, ZS. f. phys. Chem. (B) **14**, 241, 1931.

Zu den Hauptdubletts ist noch zu sagen, daß ihr Dublettabstand im allgemeinen mit dem Molekulargewicht zunimmt, und daß die Temperaturverschiebung bei Substanzen mit großem Dublettabstand auch relativ groß ist, doch ist ein genauerer Zusammenhang auch mit der absoluten Lage der Linien nicht zu erkennen. Tabelle 1 enthält die mittlere Lage der Hauptdubletts bei — 195° C, den Dublettabstand $\Delta\nu$ und die Temperaturverschiebung $\delta\nu$ bei Abkühlung der Phosphore von + 20 auf — 195° C.

Tabelle 1. Zusammenhang zwischen Lage der Hauptdubletts, Dublettabstand $\Delta\nu$ und Temperaturverschiebung $\delta\nu$.

	$BeAl_2O_4$	Topas	Smaragd	$MgAl_2O_4$	$ZnAl_2O_4$	Disthen kurz	Al_2O_3	Uwarowit	MgO	Disthen lang
ν cm^{-1}	14 734	14 693	14 685	14 603	14 575	14 520	14 432	14 327	14 320	14 197
$\Delta\nu$	36,7	91	55	6,0	8,9	36,2	29,2	91,8	—	29,7
$\delta\nu$	19,2	17,7	27,4	19,8	20,2	17,6	16,5	32,4	20,0	23,7

Ein gewisser Zusammenhang ist zwischen dem Dublettabstand und der Anisotropie des Grundmaterials zu beobachten. So zeigt das reguläre MgO überhaupt keine Aufspaltung, und die ebenfalls regulären $MgAl_2O_4$ und $ZnAl_2O_4$ besitzen nur einen sehr kleinen Dublettabstand, ähnlich wie die Chromalaune (Sauer, l. c.). Daß auch diese regulär kristallisierenden Substanzen nicht ganz isotrop sind, zeigen die Untersuchungen Schnetzlers[1]) über den Zeemaneffekt an Chromalaunen. So erklären sich die, wenn auch geringen Aufspaltungen dieser regulären Substanzen. Dagegen ist der Dublettabstand der stark anisotropen Substanzen wie Smaragd und Topas sehr bedeutend. Uwarowit kristallisiert zwar auch regulär, doch dürften schon in seiner Elementarzelle starke Anisotropien auftreten, wodurch der große Dublettabstand hervorgerufen wird.

Außer den Übergängen $^4F - {}^2G$ und $^4F - {}^2H$ tritt in den untersuchten Substanzen noch ein anderer auf, der die kontinuierliche Absorption und damit die Farbe des Körpers bedingt. Er scheint jedoch einem anderen Vorgang im Elektronengebäude zuzuschreiben zu sein, da er viel leichter durch äußere Einflüsse verändert wird. So ist seine Temperaturverschiebung etwa zehnmal so groß, wie auch Sauer (l. c.) bei den Chromalaunen festgestellt hat. Auch bei den synthetischen Spinellen ist dieser Unterschied bemerkbar. Bekanntlich werden die Spinelle $MgAl_2O_4$ durch Chromzusatz rot gefärbt, während Spinelle mit einem Überschuß von Al_2O_3 durch Chrom

[1]) K. Schnetzler, Ann. d. Phys. **10**, 373, 1931.

grün gefärbt werden; das Phosphoreszenzspektrum ist aber das gleiche[1]). Die die Farbe bedingenden Elektronenbahnen werden also durch den Al_2O_3-Überschuß stark deformiert, die für die Phosphoreszenz maßgebenden Bahnen aber nicht. Auch die Tatsache, daß der rote Rubin, der grünrote[2]) Alexandrit und der grüne Smaragd ihr linienhaftes Emissions- und Absorptionsspektrum im annähernd gleichen Spektralgebiet haben, läßt erkennen, daß die kontinuierliche Absorption, die ebenfalls dem Chrom zuzuschreiben ist, mit dem linienhaften Emissions- bzw. Absorptionsspektrum nicht gekoppelt ist.

b) Die Banden. Da für die Banden die Stokessche Regel gilt und ihre Frequenzdifferenzen mit den Ramanfrequenzen gut übereinstimmen, muß man annehmen, daß sie als Überlagerung von Molekül- bzw. Kristallgitterschwingungen auf den Elektronensprung (Hauptlinien) zu deuten sind.

Allerdings besitzen fast alle mit Chrom leuchtfähigen Grundmaterialien einen sehr komplizierten Molekülbau, so daß sich die vielen verschiedenen Schwingungen größtenteils überlagern und so ein kompliziertes Spektrum ergeben. Lediglich das MgO zeigt einen einfachen Bau, und sein Spektrum wird auf S. 502 näher analysiert.

Auffallend ist, daß die Banden der regulären Substanzen sehr symmetrisch zu den Hauptlinien liegen, während bei den anisotropen Grundmaterialien eine Zuordnung der langwelligen Banden zu den entsprechenden kürzerwelligen vorläufig nicht durchführbar ist.

Da die kürzerwelligen Banden nur dann auftreten können, wenn das Molekül während des Emissionsaktes von einem angeregten Schwingungszustand in einen weniger angeregten übergeht, so ist die Intensität dieser „anti-Stokesschen" Banden proportional der Zahl der in angeregten Schwingungszuständen vorhandenen Moleküle. Deshalb verschwinden die kürzerwelligen Emissionsbanden bei tiefen Temperaturen, denn die Zahl der in angeregten Zuständen der Energie $h\nu$ befindlichen Moleküle nimmt mit sinkender Temperatur nach der Formel

$$N = c \cdot p_\nu \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

(p_ν ist das statistische Gewicht des Zustandes) stark ab.

Für die ebenfalls anti-Stokesschen längerwelligen Absorptionsbanden gelten die gleichen Überlegungen.

Wie wir sahen, sind die Ramanfrequenzen durchweg etwas größer als die entsprechenden im Phosphoreszenzspektrum auftretenden Frequenz-

[1]) O. Deutschbein, Ann. d. Phys. 14, 1932.

[2]) Bei Tageslicht grün, bei Lampenlicht, besonders in dicker Schicht, rot.

differenzen. Nach Tomaschek[1]) kommt das daher, daß durch die Einlagerung des Leuchtstoffs das Gitter des Grundmaterials etwas gestört und seine Eigenfrequenz vermindert wird. An Sm-Phosphoren hat Tomaschek diese Störungen genauer untersucht und auch quantitative Gesetzmäßigkeiten gefunden.

Dabei sind bei den Chromphosphoren die Abweichungen zwischen gestörter und ungestörter Frequenz ziemlich gering (beim Al_2O_3 nur etwa 2%), da hier eine isomorphe Einlagerung des Leuchtstoffs in das Gitter des Grundmaterials stattfindet. Nur beim MgO ist die Störung wesentlich größer, da hier in das MgO-Gitter der große Komplex $MgCr_2O_4$ eingelagert wird (Genaueres S. 508).

c) Die Nebenlinien. Außer den Hauptlinien und Banden treten in den Phosphoreszenz- und Absorptionsspektren mitunter noch schwächere, aber dennoch scharfe Nebenlinien auf. Sie gehorchen nicht der Stokesschen Regel und müssen deshalb eine andere Ursache als Molekülschwingungen haben.

Zunächst könnte man annehmen, daß der Elektronensprung nicht einfach (bzw. doppelt) ist, sondern noch mehrere schwächere Begleiter hat, doch ist nicht einzusehen, warum die Trabanten in verschiedenen Grundmaterialien so verschiedene Lagen besitzen sollten.

Einleuchtender ist die Deutung, daß die Nebenlinien durch Aufspaltungen der Hauptlinien durch intramolekulare Starkeffekte hervorgerufen sind. So lassen sich auch die Erscheinungen beim MgO[2]) und den BeO-Al_2O_3-Mischphosphoren (s. unten) leicht erklären.

Wie a. a. O. näher ausgeführt, treten beim MgO in den Spektren mitunter Nebenlinien auf, die durch die verschiedenen Mg-Salze bei der Herstellung der Phosphore bedingt sind. Es zeigte sich, daß sie vor allem von der Zersetzungstemperatur des betreffenden Salzes abhängen, während die Art des Salzes (Sulfat oder Chlorid) keinen Einfluß hat. Man kann dann das Auftreten der Nebenlinien so erklären, daß die Chromkomplexe bei den verschiedenen Zersetzungstemperaturen verschieden eingelagert werden und daß die so entstehenden unausgeglichenen intramolekularen elektrischen Felder die Aufspaltungen hervorrufen.

Auf die gleiche Weise kann man das Auftreten von Nebenlinien in den Mischphosphoren der Zusammensetzung $BeO—Al_2O_3$ verstehen.

Die Untersuchung einer Reihe von Präparaten mit verschiedenem Al_2O_3- bzw. BeO-Gehalt ergab nämlich einige interessante Unterschiede

[1]) R. Tomaschek, ZS. f. Elektrochem. **9**, 737, 1930.
[2]) O. Deutschbein, Ann. d. Phys. **14**, 1932.

in den Spektren, die in Fig. 3 dargestellt sind. (Um das Wesentliche besser hervortreten zu lassen, wurden die schwächeren Nebenlinien und Banden nicht mit eingezeichnet.)

Geht man von reinem Al_2O_3 aus, so tritt schon bei einem Zusatz von 1% BeO das $BeAl_2O_4$-Dublett mit ziemlicher Intensität auf. Außerdem ist das Al_2O_3-Dublett von einigen neuen, ziemlich starken Nebenlinien umgeben. Bei 2% BeO sind diese Nebenlinien etwas stärker und zeigen einen etwas größeren Abstand vom Al_2O_3-Dublett. Auch das $BeAl_2O_4$-Dublett tritt stärker auf und zeigt eine geringe Verwaschenheit der einen Komponente. Bei weiter steigendem BeO-Gehalt wird das Al_2O_3-Dublett immer schwächer, und seine Begleiter rücken wieder etwas näher an das Hauptdublett heran. Bei 35% BeO ist dieses Dublett mit seinen Begleitern vollständig verschwunden. Auch das $BeAl_2O_4$-Dublett läßt bei höherem BeO-Gehalt einen (nicht ganz getrennt erscheinenden) Trabanten erkennen, der bei weiter steigendem BeO-Gehalt (über 20%) wieder schwächer wird und allmählich verschwindet. Bei noch höherem BeO-Gehalt (über 35%) treten keine neuen Linien mehr auf, sondern das ganze Spektrum wird nur immer schwächer und verwaschener. Das überschüssige BeO kann selbst keine neuen Phosphoreszenzzentren bilden, sondern bildet nur Störungsstellen im leuchtfähigen $BeAl_2O_4$-Gitter.

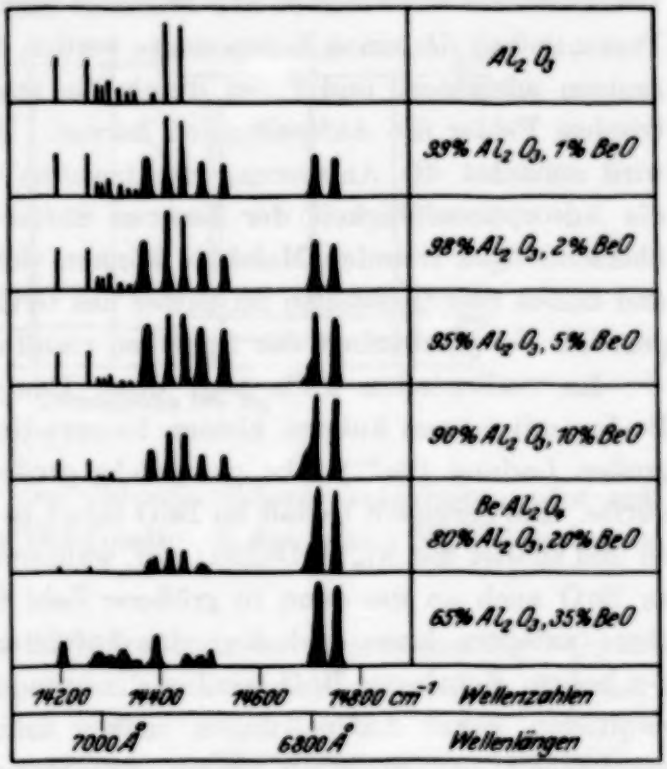


Fig. 3. Mischreihe BeO—Al_2O_3, — 195° C.

Das Auftreten der neuen Nebenlinien ist sehr interessant, und auch R. und H. Tomaschek[1]) haben ein ganz ähnliches Verhalten bei CaS-SrS-Mischphosphoren (die mit Sm aktiviert waren) gefunden. Sie fanden bei CaS-Phosphoren mit geringem SrS-Zusatz ganz ähnliche Aufspaltungen des

[1]) R. u. H. Tomaschek, Ann. d. Phys. **84**, 1047, 1928.

Ca S-Spektrums, wie sie hier bei den Be O-Al_2O_3-Mischphosphoren beobachtet wurden. Auch die Erscheinung, daß die Abstände der Komponenten bei geringem Fremdzusatz klein sind, dann etwas größer werden und bei höherem Gehalt des Zusatzes wieder abnehmen, zeigt sich dort, sogar in stärkerem Maße. Die Verfasser deuten das Auftreten dieser Nebenlinien durch einen intramolekularen Starkeffekt, der durch die Felder der an die Leuchtzentren adsorbierten Sr S-Moleküle hervorgerufen wird. Bei geringem Prozentgehalt der einen Komponente werden deren Moleküle an die Leuchtzentren adsorbiert und rufen durch die starken unausgeglichenen elektrischen Felder die Aufspaltungen hervor. Bei weiter steigendem Gehalt wird zunächst die Anlagerung der fremden Moleküle symmetrischer, bis die Adsorptionsfähigkeit der Zentren überschritten wird. Die weiteren überschüssigen fremden Moleküle können sich dann nicht mehr anlagern und bilden Störungsstellen im Gitter des Grundmaterials, woraus eine allgemeine Verwaschenheit der Spektren resultiert.

Im vorliegenden Falle liegt diese Deutung ebenfalls nahe, da das Be-Ion mit seinem äußerst kleinen Ionenradius (0,34 Å) und seiner relativ großen Ladung (Be^{++}) sehr gut solche große Aufspaltungen hervorrufen dürfte. Bei geringem Gehalt an Be O lagert es sich an die Al_2O_3-Komplexe an und spaltet das Al_2O_3-Dublett auf, während es sich bei größerem Gehalt an Be O auch an die dann in größerer Zahl vorhandenen $BeAl_2O_4$-Komplexe anlagern kann und dort das Auftreten eines Trabanten bewirkt. Bei hohem Gehalt an Be O werden die Anlagerungen symmetrisch und es resultieren keine Aufspaltungen mehr; lediglich eine allgemeine Verwaschenheit der Spektren wegen der Störungen des $BeAl_2O_4$-Gitters durch eingelagertes Be O ist zu beobachten.

IV. Termschema des Mg O.

Das einzige einigermaßen einfach gebaute Grundmaterial, in dem das Chrom leuchtfähig ist, ist das Mg O. Dementsprechend ist auch dieses Spektrum am einfachsten und läßt die Aufstellung eines Energieschemas zu. Fig. 4 zeigt das Spektrum des einfachen Typs I bei Zimmertemperatur.

R ist die Hauptlinie (der unveränderte Elektronensprung), die symmetrisch von drei Bandenpaaren umgeben ist; außerdem tritt noch die Bande $2\beta_r$ auf der langwelligen Seite auf. Sie hat den doppelten Frequenzabstand von der Hauptlinie wie β_r und ist wohl die Oberschwingung dieser sehr starken Bande.

Überhaupt ist das Bandenpaar β am stärksten und dürfte somit der Eigenschwingung des Mg O-Gitters zuzuschreiben sein. Man erhält so den

linken Teil des Termschemas (Fig. 4). Außerdem treten noch die Bandenpaare α und γ auf, denen die Energiestufen im rechten Teil des Termschemas entsprechen. Diese schwächeren Schwingungen sind entweder

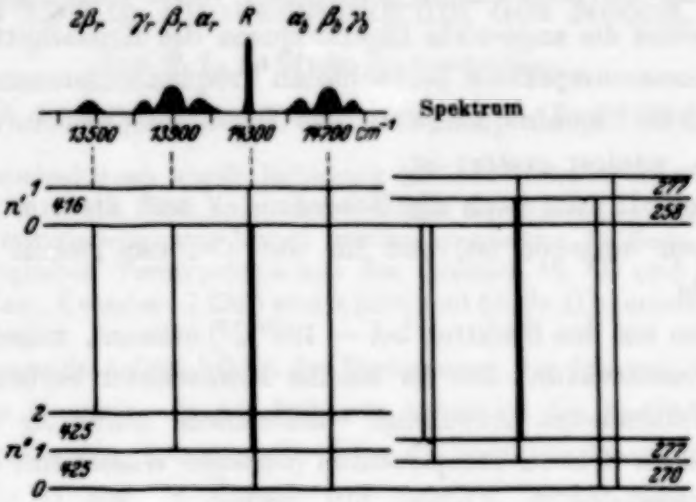


Fig. 4. Termschema des Mg O.

als Schwingungen innerhalb des Chromkomplexes aufzufassen oder entsprechen verschieden starken Deformationen der reinen Mg O-Schwingung in verschiedenen Richtungen.

Tatsächlich beträgt ja die Eigenfrequenz des ungestörten Mg O-Gitters 700 cm^{-1}, und die in den Spektren am stärksten auftretende Frequenz von etwa 420 cm^{-1} weist auf eine starke Deformation des Mg O-Gitters durch den eingelagerten Chromkomplex hin. In der Arbeit von Tomaschek[1]) ist auch die Störung des Mg O-Gitters durch Sm_2O_3 untersucht, wobei die gestörte Frequenz $\nu = 308\ cm^{-1}$ betrug. Betrachtet man als Maß der Störung das Verhältnis der Ionenradien des Leuchtstoffes und des Kations des Grundmaterials (unter eventueller Berücksichtigung der verschiedenen Ladung), so zeigt sich, daß die Störung des Chroms (Ionenradius $a = 0{,}62$ Å) entsprechend

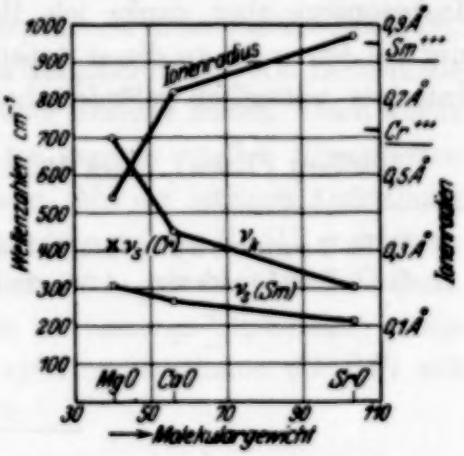


Fig. 5. Zusammenhang zwischen Kristalleigenfrequenz ν_k, Termdifferenz ν_s u. Ionenradius. × ist die Termdifferenz im Spektrum des Mg O · Cr.

[1]) R. Tomaschek, ZS. f. Elektrochem. 9, 737, 1930.

kleiner als die des Samariums ($a = 0{,}85$ Å) sein muß, was mit dem gemessenen Wert von 420 cm^{-1} (gegenüber 308 cm^{-1} bei Sm) gut übereinstimmt.

Fig. 5 zeigt in den Kurven, die der Tomascheckschen Arbeit[1]) entnommen sind, die beim Chrom gefundenen Werte eingetragen.

ν_k bedeutet die ungestörte Eigenfrequenz des Kristallgitters, ν_e die in den Phosphoreszenzspektren beobachteten Frequenzdifferenzen. Man sieht deutlich, daß die Eigenfrequenz durch das Chrom, entsprechend dem kleineren Ionenradius, weniger gestört ist.

Im Typus II tritt noch die Nebenlinie *N* auf, die von dem gleichen Bandensystem umgeben ist, und für das also das gleiche Termschema gelten würde.

Wie man aus den Spektren bei -195^0 C[2]) erkennt, zeigen die Banden noch eine Feinstruktur. Die für ein die Feinstruktur berücksichtigendes, genaueres Termschema notwendige vollkommene Auflösung der Spektren ist erst bei noch tieferen Temperaturen (flüssiger Wasserstoff oder flüssiges Helium) zu erwarten.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Marburg a. d. Lahn ausgeführt. Der benutzte Steinheilspektrograph war Herrn Prof. Tomaschek von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Herrn Prof. Grüneisen danke ich für das Interesse an der Arbeit und die zur Verfügung gestellten Mittel des Instituts, sowie Herrn Prof. Weigel für die freundliche Überlassung der Mineralien. Insbesondere aber danke ich Herrn Prof. Tomaschek, der mir nicht nur die Anregung zu dieser Arbeit gab, sondern sie auch durch sein stetes Interesse wesentlich gefördert hat.

Marburg (Lahn), Juni 1932.

---

[1]) R. Tomaschek, ZS. f. Elektrochem. **9**, 737, 1930.
[2]) O. Deutschbein, Ann. d. Phys. **14**, 1932 (Fig. 3f).

Über das zweite Funkenspektrum des Neons, Ne III.

Von **T. L. de Bruin** in Amsterdam.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1932.)

Das Neonfunkenspektrum wurde lichtstark in einer Geisslerröhre erzeugt und zwischen λ 3000 und λ 2000 mit einem Hilger E_1-Quarzspektrographen aufgenommen. Verschiedene neue Linien wurden gemessen. In Neon III sind die theoretisch möglichen Termsysteme mit den Grenzen ^4S, ^2D und ^2P des Ions gefunden worden. Zwischen λ 2825 und λ 2086 sind 85 Ne III-Linien klassifiziert.

Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung der Analyse des Funkenspektrums des Neons[1]). In der früheren Arbeit ist die Analyse des ersten Funkenspektrums, Ne II, mitgeteilt. Über die Struktur des zweiten Funkenspektrums Ne III war es damals nur möglich, einige charakteristische Liniengruppen anzugeben und die analoge Struktur mit F II zu zeigen. Die damals benutzte Apparatur (Gitter 2 m) gestattete es aber nicht, die feineren Strukturen der Ne III-Liniengruppen zu analysieren; auch gehen die alten Beobachtungen nicht weit genug im Ultraviolett. Das gilt auch für die Beobachtungen von L. und E. Bloch[2]). Ganesan[3]) hat weiter im Ultraviolett Messungen ausgeführt (λ 2279 bis 1868), hat aber nur die starken Linien beobachtet und auch seine Dispersion war nicht genügend, die feineren Ne III-Strukturen aufzulösen.

Wir haben nun erneut das Neonfunkenspektrum unter starker Anregung mit einem Hilger E_1-Quarzspektrographen aufgenommen. Als Lichtquelle diente eine ähnliche Röhre, wie wir sie früher benutzt haben. Doch wurde jetzt „end on" beobachtet. Bezüglich der experimentellen Einzelheiten sei auf die früheren Abhandlungen verwiesen. Mit der jetzigen Aufstellung sind verschiedene neue Linien entdeckt worden, welche Ne III angehören.

Über die Struktur des Ne III-Spektrums ist so gut wie nichts bekannt. Nur Compton und Boyce[4]) haben im ferneren Ultraviolett einige Liniengruppen beobachtet und als die sp^5-Kombinationen ($^3P_3\,{}^1P$) mit den Grundtermen ^3P, ^1D, ^1S identifiziert.

---

[1]) T. L. de Bruin, ZS. f. Phys. **44**, 157, 1927; **46**, 856, 1928; C. J. Bakker, Proc. Amsterdam **32**, 515, 1929; T. L. de Bruin u. C. J. Bakker, ZS. f. Phys. **69**, 19, 1931.

[2]) L. Bloch, E. Bloch u. G. Déjardin, Journ. de phys. **7**, 129, 1926.

[3]) A. S. Ganesan, Phys. Rev. **32**, 580, 1928.

[4]) J. C. Boyce u. K. T. Compton, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 656, 1929.

Theoretisches Termschema. Das theoretische Termschema sieht bekanntlich wie folgt aus:

Tabelle 1. Neon III.

Elektronenkonfiguration						Symbol	Basisterm ^4S		Basisterm ^2D		Basisterm ^2P	
1s	2s	2p	3s	3p	3d		Quintett	Triplett	Triplett	Singulett	Triplett	Singulett
2	2	4				s^2p^4		P		D		S
2	2	3	1			$s^2p^3 \cdot 3s$	S	S	D	D	P	P
2	2	3		1		$s^2p^3 \cdot 3p$	P	P	FDP	FDP	DPS	DPS
2	2	3			1	$s^2p^3 \cdot 3d$	D	D	$GFDPS$	$GFDPS$	FDP	FDP

Stärkste Liniengruppe. Die stärksten und charakteristischen Liniengruppen liegen bei:

2678, ein starkes Dublett.

2613, ein Komplextriplett.

2590, ein starkes Triplett.

2412, eine Komplexgruppe aus fünf Linien. Diese Gruppe ist früher immer als ein Dublett beobachtet worden.

2160, ein Komplextriplett, früher auch als ein einfaches Triplett beobachtet.

Diese Gruppen sind nun als die folgenden Kombinationen identifiziert worden.

Tabelle 2.

	$3p\ ^5P_3$	$3p\ ^5P_2$	$3p\ ^5P_1$		$3p\ ^3P_{20}$	$3p\ ^3P_1$
	40	30	20		15	12
	2590,04	2593,60	2595,68		2677,90	2678,64
$3s\ ^5S_2$	38597,91	38544.93	38514,05	$3s\ ^3S_1$	37331,62	37321,30
	15				7	
	2163,77				2412,73	
$3d\ ^5D_4$	46201,07			$3d\ ^3D_3$	41434,22	
		10			3	6
		2161,22			2413,54	2412,94
$3d\ ^5D_3$	46202,60	46255,58		$3d\ ^3D_2$	41420,32	41430,62
		6	4		5	4
		2161,04	2159,60		2413,78	2413,18
$3d\ ^5D_2$	46206,45	46259,43	46290,27	$3d\ ^3D_1$	41416,20	41426,49
		2	5			
		2160,88	2159,44			
$3d\ ^5D_1$		46262,85	46293,70			

Das Komplextriplett bei 2613 ist die $3s\ ^3D\ (^2D) - 3p\ ^3F\ (^2D)$-Kombination.

Die folgende Tabelle enthält die von mir identifizierten Neon III-Linien.

Tabelle 3. Klassifizierte Ne III-*Linien.*

Int.	λ	ν_{vac}	Termkombination
5	2825,82	35377,57	$3s\ ^3P_0\ (^2P) - 3p\ ^3D_1\ (^2P)$
4	2825,28	35384,33	$3s\ ^3P_1\ (^2P) - 3p\ ^3D_2\ (^2P)$
3	2824,47	35394,48	$3s\ ^3P_1\ (^2P) - 3p\ ^3D_1\ (^2P)$
7	2822,95	35413,95	$3s\ ^3P_2\ (^2P) - 3p\ ^3D_2\ (^2P)$
2	2802,34	35673,97	$3s\ ^3P_1\ (^2P) - 3p\ ^3S_1\ (^2P)$
3	2800,24	35700,72	$3s\ ^3P_2\ (^2P) - 3p\ ^3S_1\ (^2P)$
4	2787,73	35860,93	$3s\ ^3D_1\ (^2D) - 3p\ ^3D_1\ (^2D)$
3	2786,89	35871,73	$3s\ ^3D_1\ (^2D) - 3p\ ^3D_2\ (^2D)$
2	2786,17	35881,00	$3s\ ^3D_2\ (^2D) - 3p\ ^3D_1\ (^2D)$
5	2785,29	35892,33	$3s\ ^3D_2\ (^2D) - 3p\ ^3D_2\ (^2D)$
2	2783,03	35921,49	$3s\ ^3D_3\ (^2D) - 3p\ ^3D_2\ (^2D)$
7	2777,65	35991,05	$3s\ ^3D_3\ (^2D) - 3p\ ^3D_3\ (^2D)$
25	2678,64	37321,30	$3s\ ^3S_1\ (^4S) - 3p\ ^3P_1\ (^4S)$
30	2677,90	37331,62	$3s\ ^3S_1\ (^4S) - 3p\ ^3P_{20}\ (^4S)$
3	2642,42	37832,84	$3s\ ^3P_1\ (^2D) - 3p\ ^3P_0\ (^2D)$
2	2642,25	37835,27	$3s\ ^3P_0\ (^2D) - 3p\ ^3P_1\ (^2D)$
10	2641,07	37852,18	$3s\ ^3P_1\ (^2D) - 3p\ ^3P_1\ (^2D)$
6	2640,56	37859,50	$3s\ ^3P_1\ (^2D) - 3p\ ^3P_2\ (^2D)$
5	2639,18	37879,28	$3s\ ^3P_2\ (^2D) - 3p\ ^3P_1\ (^2D)$
10	2638,70	37886,17	$3s\ ^3P_2\ (^2D) - 3p\ ^3P_2\ (^2D)$
10	2615,87	38216,80	$3s\ ^3D_1\ (^2D) - 3p\ ^3F_2\ (^2D)$
4	2614,51	38236,68	$3s\ ^3D_2\ (^2D) - 3p\ ^3F_2\ (^2D)$
12	2613,41	38251,78	$3s\ ^3D_2\ (^2D) - 3p\ ^3F_3\ (^2D)$
4	2611,42	38281,92	$3s\ ^3D_3\ (^2D) - 3p\ ^3F_3\ (^2D)$
15	2610,03	38302,31	$3s\ ^3D_3\ (^2D) - 3p\ ^3F_4\ (^2D)$
20	2595,68	38514,05	$3s\ ^5S_2\ (^4S) - 3p\ ^5P_1\ (^4S)$
30	2593,60	38544,93	$3s\ ^5S_2\ (^4S) - 3p\ ^5P_2\ (^4S)$
40	2590,04	38597,91	$3s\ ^5S_2\ (^4S) - 3p\ ^5P_3\ (^4S)$
10	2473,40	40417,96	$3p\ ^3P_2\ (^2D) - a\ ^3D_3$
4	2468,20	40503,10	$3p\ ^3P_2\ (^2D) - a\ ^3D_2$
2	2463,38	40582,37	$3p\ ^3P_2\ (^2D) - a\ ^3D_1$
6	2462,35	40599,32	$3p\ ^3P_1\ (^2D) - a\ ^3D_2$
2	2457,55	40678,61	$3p\ ^3P_1\ (^2D) - a\ ^3D_1$
5	2454,98	40721,20	$3p\ ^3P_0\ (^2D) - a\ ^3D_1$
10	2413,78	41416,20	$3p\ ^3P_{20}\ (^4S) - 3d\ ^3D_1\ (^4S)$
6	2413,54	41420,32	$3p\ ^3P_2\ (^4S) - 3d\ ^3D_2\ (^4S)$
8	2413,18	41426,49	$3p\ ^3P_1\ (^4S) - 3d\ ^3D_1\ (^4S)$
12	2412,94	41430,62	$3p\ ^3P_1\ (^4S) - 3d\ ^3D_2\ (^4S)$
15	2412,73	41434,22	$3p\ ^3P_2\ (^4S) - 3d\ ^3D_3\ (^4S)$
5	2266,98	44097,87	$3p\ ^3F_3\ (^2D) - 3d\ ^3F_2\ (^2D)$
8	2266,16	44113,83	$3p\ ^3F_2\ (^2D) - 3d\ ^3F_2\ (^2D)$
10	2264,91	44138,18	$3p\ ^3F_3\ (^2D) - 3d\ ^3F_3\ (^2D)$
3	2264,11	44153,77	$3p\ ^3F_2\ (^2D) - 3d\ ^3F_3\ (^2D)$
12	2263,21	44171,33	$3p\ ^3F_4\ (^2D) - 3d\ ^3F_4\ (^2D)$
2	2262,16	44191,83	$3p\ ^3F_3\ (^2D) - 3d\ ^3F_4\ (^2D)$

Int.	λ	ν_{vac}	Termkombination
15	2216,07	45110,84	$3p\,^3F_4\,(^2D) - 3d\,^3G_5\,(^2D)$
4	2214,77	45137,31	$3p\,^3F_4\,(^2D) - 3d\,^3G_4\,(^2D)$
12	2213,76	45157,90	$3p\,^3F_3\,(^2D) - 3d\,^3G_4\,(^2D)$
5	2212,63	45180,96	$3p\,^3F_3\,(^2D) - 3d\,^3G_3\,(^2D)$
10	2211,85	45196,89	$3p\,^3F_2\,(^2D) - 3d\,^3G_3\,(^2D)$
10	2209,35	45248,03	$3p\,^3P_2\,(^2D) - 3d\,^3P_2\,(^2D)$
4	2208,04	45274,87	$3p\,^3P_2\,(^2D) - 3d\,^3P_1\,(^2D)$
8	2207,29	45290,25	$3p\,^3P_1\,(^2D) - 3d\,^3P_2\,(^2D)$
5	2205,95	45317,76	$3p\,^3P_1\,(^2D) - 3d\,^3P_1\,(^2D)$
7	2204,98	45337,70	$3p\,^3P_1\,(^2D) - 3d\,^3P_0\,(^2D)$
7	2202,22	45394,51	$3p\,^3F_4\,(^2D) - 3d\,^3D_3\,(^2D)$
4	2201,23	45414,93	$3p\,^3F_3\,(^2D) - 3d\,^3D_3\,(^2D)$
7	2197,86	45484,55	$3p\,^3F_3\,(^2D) - 3d\,^3D_2\,(^2D)$
3	2197,10	45500,28	$3p\,^3F_2\,(^2D) - 3d\,^3D_2\,(^2D)$
5	2194,92	45545,47	$3p\,^3F_2\,(^2D) - 3d\,^3D_1\,(^2D)$
7	2190,29	45641,74	$3p\,^3P_2\,(^2D) - 3d\,^3S_1\,(^2D)$
2	2183,24	45789,10	$3s\,^3D_1\,(^2D) - 3p\,^3P_2\,(^2D)$
3	2182,28	45809,24	$3s\,^3D_2\,(^2D) - 3p\,^3P_2\,(^2D)$
10	2180,89	45838,43	$3s\,^3D_3\,(^2D) - 3p\,^3P_2\,(^2D)$
4	2178,69	45884,72	$3s\,^3D_1\,(^2D) - 3p\,^3P_1\,(^2D)$
8	2177,73	45904,94	$3s\,^3D_2\,(^2D) - 3p\,^3P_1\,(^2D)$
5	2176,67	45927,30	$3s\,^3D_1\,(^2D) - 3p\,^3P_0\,(^2D)$
15	2163,77	46201,07	$3p\,^5P_3\,(^4S) - 3d\,^5D_4\,(^4S)$
10	2161,22	46255,58	$3p\,^5P_2\,(^4S) - 3d\,^5D_3\,(^4S)$
6	2161,04	46259,43	$3p\,^5P_2\,(^4S) - 3d\,^5D_2\,(^4S)$
2	2160,88	46262,85	$3p\,^5P_2\,(^4S) - 3d\,^5D_1\,(^4S)$
4	2159,60	46290,27	$3p\,^5P_1\,(^4S) - 3d\,^5D_2\,(^4S)$
5	2159,44	46293,70	$3p\,^5P_1\,(^4S) - 3d\,^5D_1\,(^4S)$
2	2153,15	46428,92	$3p\,^3D_3\,(^2D) - 3d\,^3F_3\,(^2D)$
3	2151,78	46458,49	$3p\,^3D_2\,(^2D) - 3d\,^3F_2\,(^2D)$
5	2151,26	46469,71	$3p\,^3D_1\,(^2D) - 3d\,^3F_2\,(^2D)$
8	2150,70	46481,81	$3p\,^3D_3\,(^2D) - 3d\,^3F_4\,(^2D)$
6	2149,92	46498,67	$3p\,^3D_2\,(^2D) - 3d\,^3F_3\,(^2D)$
20	2095,54	47705,28	$3p\,^3D_3\,(^2D) - 3d\,^3D_3\,(^2D)$
12	2092,44	47775,84	$3p\,^3D_2\,(^2D) - 3d\,^3D_3\,(^2D)$ $3p\,^3D_3\,(^2D) - 3d\,^3D_2\,(^2D)$
15	2089,43	47844,66	$3p\,^3D_2\,(^2D) - 3d\,^3D_2\,(^2D)$
5	2088,92	47856,34	$3p\,^3D_1\,(^2D) - 3d\,^3D_2\,(^2D)$
7	2087,44	47890,26	$3p\,^3D_2\,(^2D) - 3d\,^3D_1\,(^2D)$
10	2086,96	47901,27	$3p\,^3D_1\,(^2D) - 3d\,^3D_1\,(^2D)$

Termwerte. Tabelle 4 enthält die in Neon III gefundenen Terme. Höhere Serienglieder sind weiter im Ultraviolett zu erwarten. Es war also nicht möglich, die absoluten Termwerte festzulegen. Es muß bemerkt werden, daß die Terme $3s\,^5S_2$, $3s\,^3S_1$, $3s\,^3D_3$ und $3s\,^3P_2$ angenommene Werte haben, welche rohe Schätzungen sind. Auf diesen Termen basieren

Tabelle 4. Termtabelle Ne III.

Nr.	Grenze: ^4S				Nr.	Grenze: ^2D				Nr.	Grenze: ^2P			
	Term	Termwerte	Termdifferenz	Theorie		Term	Termwerte	Termdifferenz	Theorie		Term	Termwerte	Termdifferenz	Theorie
1	$^5S_2$	200 000,00		3 s	15	$^3D_3$	161 000,00	29,16	3 s	40	$^3P_2$	140 000,00	26,75	3 s
2	$^3S_1$	193 000,00			16	$^3D_2$	160 970,84	20,24		41	$^3P_1$	139 973,25	16,91	
					17	$^3D_1$	160 950,60			42	$^3P_0$	139 956,34		
3	$^5P_1$	161 485,95	30,88	3 p	18	$^3D_1$	125 089,76	11,13	3 p	43	$^3D_3$	104 586,47	2,45	3 p
4	$^5P_2$	161 455,07	52,98		19	$^3D_2$	125 078,63	69,68		44	$^3D_2$	104 588,92	9,85	
5	$^5P_3$	161 402,09			20	$^3D_3$	125 008,95			45	$^3D_1$	104 578,77		
6	$^3P_1$	155 678,70	10,32		21	$^3F_2$	122 733,98	15,92		46	$^3S_1$	104 299,28		
7	$^3P_{20}$	155 668,38			22	$^3F_3$	122 718,06	20,37		47	$^3P_2$	102 113,79	7,10	
					23	$^3F_4$	122 697,69			48	$^3P_1$	102 120,89	19,52	
					24	$^3P_2$	115 161,36	95,93		49	$^3P_0$	102 140,41		
					25	$^3P_1$	115 065,43	42,55						
					26	$^3P_0$	115 022,88							
8	$^5D_4$	115 201,02	1,53	3 d	27	$^3F_2$	78 620,10	40,10	3 d					
9	$^5D_3$	115 199,49	3,83		28	$^3F_3$	78 580,00	52,80						
10	$^5D_2$	115 195,66	3,41		29	$^3F_4$	78 527,20							
11	$^5D_1$	115 192,25			30	$^3G_5$	77 586,65	26,99						
12	$^3D_1$	114 252,20	4,13		31	$^3G_4$	77 559,66	23,22						
13	$^3D_2$	114 248,07	13,91		32	$^3G_3$	77 536,44							
14	$^3D_3$	114 234,16			33	$^3D_3$	77 303,37	69,76						
					34	$^3D_2$	77 233,61	45,10						
					35	$^3D_1$	77 188,51							
					36	$^3P_2$	69 775,00	27,16						
					37	$^3P_1$	69 747,84	20,11						
					38	$^3P_0$	69 727,73							
					39	$^3S_1$	69 519,62	?						

die anderen Termwerte. Interkombinationen sind nicht beobachtet worden. Weiter ist ein Term gefunden:

$$^3D_3 = 155579{,}32,$$
$$^3D_2 = 155664{,}69,$$
$$^3D_1 = 155743{,}91,$$

welcher mit $3p\,^3P\,(^2D)$ kombiniert und das isolierte Multiplett zwischen 2473 und 2455 gibt. Dieser Term ist nicht in der Termtabelle enthalten, weil er nicht theoretisch zu deuten und nicht durch andere Kombinationen verifiziert ist.

Irreguläres Dublettgesetz. Neon III gehört zu den isoelektronen Konfigurationen O I, F II, Ne III, Na IV, Mg V usw. In O I[1]) und F II[2]) sind die meisten Terme, welche den in Ne III gefundenen Termen analog sind, bekannt. Wie Tabelle 5 zeigt, ist das irreguläre Dublettgesetz erfüllt. Die $3s - 3p$-Kombinationen zeigen eine Verschiebung von rund 12000 Einheiten. Es muß bemerkt werden, daß die $3p\,^3P\,(^2D)$ in allen drei Konfigurationen eine anomale Lage gaben. Das irreguläre Dublettgesetz ist aber erfüllt. Die $3p - 3d$-Kombinationen zeigen eine Verschiebung von rund 17000 Einheiten. Die Tabelle 5 kann für die Identifizierung von unbekannten Termen in O I benutzt werden. Wie Tabelle 5 zeigt, kann man die unbekannten $3p - 3d$-Kombinationen in O I etwa bei 1 μ im Infrarot erwarten. Auch wird es nicht schwer sein, mit Hilfe von Tabelle 5 die analogen Kombinationen im Na IV im Ultraviolett zu identifizieren.

Unreinheiten. Durch die starke Anregung wird der Quarz angefressen und verschiedene Si-Linien sind identifiziert worden. Auch Linien von C, Hg und Al wurden gefunden, z. B.:

C: Dublett 2837, 2478, 229€.

Si: 2881, 2631, Gruppe bei 2525, 2218, 2217, 2211, Dublett bei 2072.

Hg: 2847, 2536, 2260, 2252, 2224.

Al: (Elektroden)-Dublett bei 2372.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß in der folgenden Tabelle 6, welche nicht identifizierte Linien und Liniengruppen enthält, noch Unreinheiten vorhanden sind. Es ist also möglich, daß Linien, die von Ne IV und Ne II herrühren, in der Tabelle enthalten sind.

---

[1]) R. Frerichs, Phys. Rev. **34**, 1239, 1929; **36**, 398, 1460, 1930.
[2]) H. Dingle, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 600, 1930.

Tabelle 5. Irreguläre Dublettgesetze.

	O I	$\Delta\nu$	F II	$\Delta\nu$	Ne III
$3s\,^5S_2\,(^4S) - 3p\,^5P_3\,(^4S)$	7771,93 12863,28	13123	3847,09 25986,36	12610	2590,04 38597,91
$3s\,^3S_1\,(^4S) - 3p\,^3P_2\,(^4S)$	8446,38 11836,14	13003	4024,73 24839,41	12492	2677,90 37331,62
$3s\,^3D_3\,(^2D) - 3p\,^3F_4\,(^2D)$	7947,57 12579,00	13062	3898,83 25641,46	12661	2610,03 38302,31
$3s\,^3D_3\,(^2D) - 3p\,^3D_3\,(^2D)$	?		4109,17 24328,95	11662	2777,65 35991,05
$3s\,^3D_3\,(^2D) - 3p\,^3P_2\,(^2D)$	8821,83 12159,34	16067	3541,76 28226,48	17612	2180,89 45838,43
$3s\,^3P_2\,(^2P) - 3p\,^3D_3\,(^2P)$	7476,47 13371,65	11780	3974,79 25151,47	10262	2822,95 35413,95
$3s\,^3P_2\,(^2P) - 3p\,^3P_2\,(^2P)$	?		3603,72 27741,2	10145	2638,70 37886,17
$3s\,^3P_2\,(^2P) - 3p\,^3S_1\,(^2P)$	?		4207,16 23762,32	11912	2802,34 35673,97
$3p\,^5P_3(^4S) - 3d\,^5D_4\,(^4S)$	9263,88 10791,7	17726	3505,61 28517,55	17684	2163,77 46201,07
$3p\,^3P_2\,(^4S) - 3d\,^3D_3\,(^4S)$	11287,3 8557,2	15505	4103,52 24362,45	17072	2412,73 41434,22
$3p\,^3F_4\,(^2D) - 3d\,^3G_5\,(^2D)$	?		3602,85 27747,9	17363	2216,07 45110,84
$3p\,^3F_4\,(^2D) - 3d\,^3F_4\,(^2D)$	?		3640,89 27458,00	16713	2263,21 44171,33
$3p\,^3F_4\,(^2D) - 3d\,^3D_3\,(^2D)$	?		3574,92 27964,7	17430	2202,22 45394,51
$3p\,^3D_3\,(^2D) - 3d\,^3D_3\,(^2D)$	?		3414,66 29277,09	18528	2095,54 47705,28

Weiter muß bemerkt werden, daß die zwei theoretisch zu erwartenden Singulettsysteme im Ne III noch nicht identifiziert sind.

Nicht identifizierte Linien und Liniengruppen im Funkenspektrum des Neons. Tabelle 6 enthält die Linien und im Funkenspektrum des Neons gemessene Liniengruppen, welche noch nicht gedeutet sind. Auch sind mehrere schwache Linien gemessen, welche nicht in der Tabelle aufgeführt sind. Die Liniengruppe zwischen 2367 und 2357 ist eine charakteristische Gruppe mit den Differenzen $\Delta\nu = 6{,}44$ und 45,24. Die Linien 2367,02 und 2357,94 sind vielleicht zu identifizieren mit ungedeuteten Linien, die von Fowler Si III zugeschrieben wurden. Es muß aber bemerkt werden, daß stärkere Linien dieser Gruppe, z. B. 2356,25, nicht vorkommen. Die Linie 2367,02 kann vielleicht auch von Al herrühren.

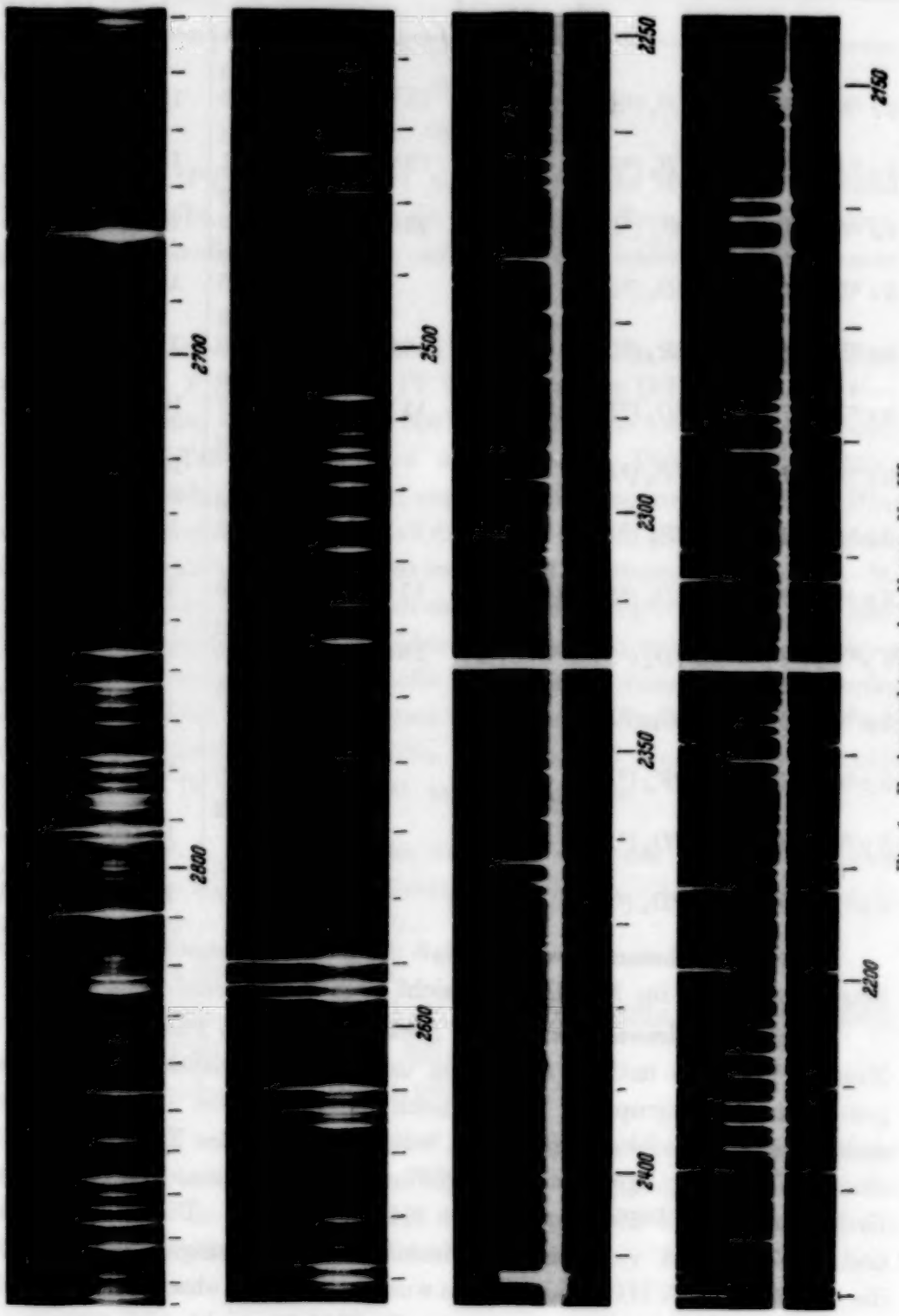


Fig. 1. Funkenspektrum des Neons, Ne III.

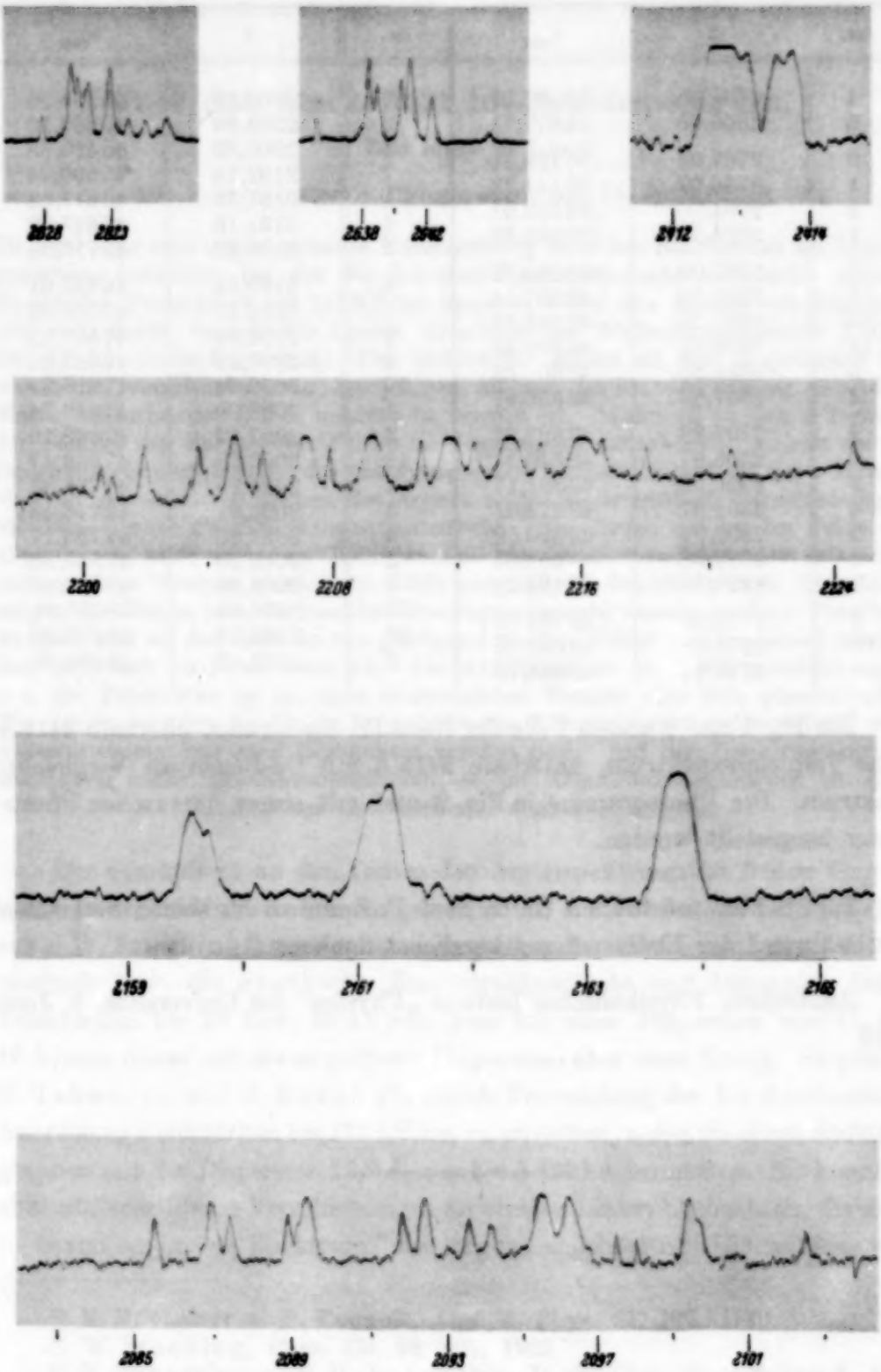


Fig. 2.
Funkenspektrum des Neons, Ne III.

Tabelle 6.

Int.	λ	ν_{vac}	Int.	λ	ν_{vac}
4	2905,85	34403,29	2	2204,16	45354,56
5	2866,65	34873,71	6	2203,89	45360,12
			5	2200,82	45423,38
2	2767,02	36129,31	7	2192,74	45590,74
1	2766,07	36141,72	1	2191,45	45617,58
2	2764,70	36159,63	4	2191,16	45623,72
1	2764,38	36163,82	3	2186,62	45718,34
7	2367,02	42234,30			
6	2365,74	42257,14	6	2129,54	46943,61
10	2365,38	42263,57	7	2124,27	47060,06
12	2363,21	42302,38	2	2102,33	47551,12
5	2362,85	42308,82	4	2099,59	47613,16
7	2357,94	42396,91	10	2099,34	47618,84
			1	2098,00	47649,24
2	2307,27	43327,91	2	2097,43	47662,19
6	2306,61	43340,31	12	2096,23	47689,47
2	2305,50	43361,17	2	2094,15	47736,83
4	2304,87	43373,02	3	2093,64	47748,46
3	2303,94	43390,52	4	2091,90	47788,17
2	2300,38	43457,67	2	2089,20	47849,92
1	2298,96	43484,51	5	2085,56	47933,43
			15	2078,95	48085,81
8	2285,80	43734,83	20	2065,18	48406,39
10	2278,98	43865,70	2	2062,62	48466,46
20	2273,64	43968,72			

Die Fig. 1 und 2 zeigen Teile des Neon III-Spektrums, oberhalb 2415 Å ohne Vergleichsspektrum, unterhalb 2415 Å mit Cu-Bogen als Vergleichsspektrum. Die Photogramme in Fig. 2 sind mit einem Zeissschen Photometer hergestellt worden.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. P. Zeeman für seinen wertvollen Rat während der Untersuchung herzlichst danken.

Amsterdam, Physikalisches Institut „Physica" der Universität, 8. Juni 1932.

Über den Starkeffekt im Argonspektrum.

Von **Nils Ryde** in Lund.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1932.)

Es wird über eine experimentelle Untersuchung über den Starkeffekt im Argonspektrum berichtet, bei der die Lo Surdosche Methode verwendet wurde. Es wurden Feldstärken bis 115 kV/cm benutzt, wobei eine Anzahl von ungefähr 150 vom Felde beeinflußte Linien innerhalb des Wellenlängengebiets λ 8000 bis 4200 Å beobachtet sind. Der elektrische Effekt an den Argonlinien ist wesentlich verschieden von demjenigen an den Linien des analog gebauten Neonspektrums, das früher untersucht worden ist. Während an den *d*-Termen der Einfluß des elektrischen Feldes im Argonspektrum erheblich kleiner als im Neonspektrum ist, besteht das entgegengesetzte Verhältnis betreffs der *s*-Terme, und einige von den *s*-Termen des Argons zeigen sogar größere Verschiebungen als die *d*-Terme gleicher Hauptquantenzahl. Die Terme werden im Felde im allgemeinen nach kürzeren Wellenzahlen hin verschoben; nur drei von den untersuchten Termen werden im Felde vergrößert. Innerhalb einer Termfolge zeigen die Terme mit wachsender Hauptquantenzahl immer größere Verschiebungen, und an den Termen mit genügend großen Hauptquantenzahlen nimmt der Termwert im Felde stets ab. Die Abhängigkeit der Termverschiebungen von der Feldstärke ist an allen untersuchten Termen eine rein quadratische. Die Linien werden im Felde in polarisierte Komponenten aufgespalten, von denen meistens nur zwei beobachtet worden sind. Auf den Spektrogrammen erscheinen keine Kombinationslinien. — Im Argonfunkenspektrum ist kein Einfluß des elektrischen Feldes nachweisbar.

Der Starkeffekt an den Linien des Argonspektrums ist früher Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen. E. Böttcher und F. Tuczek[1]) sowie W. Steubing[2]) verwendeten zu diesem Zweck die Kathodenschichtmethode bzw. die Starksche Kanalstrahlmethode und benutzten dabei Feldstärken bis 26 bzw. 38 kV/cm, jene bei einer Dispersion von 11 bis 16 Å/mm, dieser mit etwas größerer Dispersion, aber ohne Erfolg. Es gelang T. Takamine und N. Kokubu[3]), durch Verwendung der Lo Surdoschen Anordnung Feldstärken bis 170 kV/cm zu erreichen, wobei sie einen Spektrographen mit der Dispersion 15,2 Å/mm bei λ 4200 Å benutzten. Sie konnten aber nur sehr kleine Verschiebungen an einigen Linien beobachten, die dem sogenannten „roten Spektrum" des Argons angehörten. Die seitdem von

---

[1]) E. Böttcher u. F. Tuczek, Ann. d. Phys. **61**, 107, 1920.

[2]) W. Steubing, Phys. ZS. **23**, 427, 1922.

[3]) T. Takamine u. N. Kokubu, Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo **9**, 405, 1918.

K. W. Meissner[1]) und F. A. Saunders[2]) gegebene, sehr vollständige Analyse dieses Spektrums, des Bogenspektrums, zeigt, daß die beobachteten Linien sämtlich zu den Hauptserien $1s - np$[3]) gehören. An diesen Linien ist von vornherein ein geringer Einfluß des elektrischen Feldes zu erwarten, wenigstens bei niedrigeren n-Werten. Es läßt sich dagegen vermuten, daß ein größerer Effekt an den Linien der diffusen Nebenserien $2p - nd$ nachzuweisen wäre. Wahrscheinlich sind solche Linien wegen mangelnder Intensität nicht beobachtet worden. Es war der Zweck der vorliegenden Untersuchung, den Effekt des elektrischen Feldes an diesen Linien zu untersuchen. Eine vorläufige Mitteilung ist früher erschienen[4]).

Das Entladungsrohr nach Lo Surdo war in wesentlichen Zügen demjenigen gleich, das ich früher verwendet habe[5]). Zwecks Erzeugung höherer Feldstärken wurde der kathodische Teil eingeengt. Es wurde das Entladungsrohr mit Stromstärken von 2 bis 3 mA bei Spannungen bis 18 kV betrieben. Die Gleichspannung lieferte ein Hochspannungsaggregat mit zwei Gleichrichterröhren, und die Spannung wurde mit einem Hochspannungsvoltmeter nach Starke und Schroeder (Type AW, für maximal 80 kV) gemessen. Das verwendete Argongas war von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G. geliefert; es enthielt 99,5% Argon und 0,5% Verunreinigungen, vorzüglich Stickstoff, der sich jedoch in der Kathodenschicht spektroskopisch nicht nachweisen ließ. Um die Bestimmung der Feldstärke zu ermöglichen, wurde dem Argongas ein wenig Wasserstoff beigemengt.

Zur spektralen Analyse der Strahlung wurde ein lichtstarker Gitterspektrograph verwendet, der von Prof. J. Koch konstruiert war. Das ebene Gitter, das im National Physical Laboratory in Teddington geteilt war, hatte eine wirksame Oberfläche von der Größe $8 \times 5\,\text{cm}^2$ und hatte 567 Furchen/mm. Der Spektrograph war gemäß der Autokollimationsmethode von Littrow[6]) gebaut. Das Licht vom Spalt wurde durch ein großes Zeisssches Tessar von 10 cm Öffnung und 60 cm Brennweite parallel gemacht und wurde nach der Beugung am Gitter durch dasselbe Linsen-

---

[1]) K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **37**, 238, 1926; **39**, 172, 1926; **40**, 838, 1927.
[2]) F. A. Saunders, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 556, 1926.
[3]) Es wird im folgenden die von Meissner (l. c.) verwendete Termbezeichnung gebraucht, die der Paschenschen Nomenklatur für die Neonterme analog ist.
[4]) N. Ryde, Nature **129**, 758, 1932.
[5]) N. Ryde, ZS. f. Phys. **71**, 124, 1931.
[6]) O. v. Littrow, Wien. Ber. **47** [2], 26, 1863.

system auf die photographische Platte fokusiert, wodurch eine stigmatische Abbildung des Spaltes erhalten wurde. Die Plattenlage war schwach gekrümmt. Sehr lichtstarke Spektren wurden in der ersten und zweiten Ordnung erhalten. Die Dispersion betrug in der zweiten Ordnung, in der der Spektrograph hauptsächlich verwendet wurde, etwa 14 Å/mm. Die Geister waren ziemlich stark. Durch Montierung auf einen Eisenbalken war die Aufstellung sehr erschütterungsfrei gemacht worden. Die Lichtquelle wurde stigmatisch auf dem Spalt mittels eines Zeissschen Tessars (Öffnungsverhältnis 1 : 2,7, Fokaldistanz 8 cm) abgebildet, entweder in natürlicher Größe oder mit geringer Vergrößerung. In den Strahlengang war ein Wollastonprisma eingeführt, wodurch der Polarisationszustand analysiert werden konnte. Die Belichtungszeiten betrugen 2 bis 6 Stunden. Es wurden nacheinander die Spektralgebiete λ 8000 bis 6400, 7000 bis 5400 und 5800 bis 4200 Å auf verschiedenen Platten in zweiter Ordnung aufgenommen. Bei jeder Einstellung des Spektrographen wurden Aufnahmen mit mehreren verschiedenen maximalen Feldstärken gemacht. Da beim Photographieren des roten und nahe infraroten Spektrums in der zweiten Ordnung das blaue und violette Spektrum in der dritten Ordnung sehr störend wirken würde, wurde ein Lichtfilter (von Lifa) in den Strahlengang eingeführt, wodurch das sichtbare Licht kürzerer Wellenlängen absorbiert wurde. Einige der Spektralaufnahmen sind in Fig. 1 und 2 reproduziert worden.

Die Ausmessung der Platten wurde durch Bestimmung des Abstandes zwischen der feldfreien Lage der Linien und der Lage bei maximaler Verschiebung vorgenommen. Da die Lichtstärke vom Feldraum bis zu dem feldfreien Teil der Lichtquelle stark abnahm, war an mehreren schwachen Linien die feldfreie Lage weniger definiert. In diesen Fällen wurden die verschobenen Linien entweder gegen andere Argonlinien oder gegen die stärkeren Linien des Viellinienspektrums des Wasserstoffs gemessen, von denen interferometrische Messungen von Gale, Monk und Lee[1]) vorliegen. Die maximale Feldstärke wurde aus der Aufspaltung der Balmerlinien des Wasserstoffs bestimmt, wobei je nach dem eingestellten Wellenlängengebiet H_α, H_β oder H_γ benutzt wurde. Aus den Verschiebungen der Linien sind die Veränderungen der Lauftermwerte nd_i und ns_i unter der Voraussetzung berechnet, daß die Grundterme $2p_j$ vom Felde unbeeinflußt bleiben. Dies trifft sicherlich zu, und in der Tat ist an den Hauptserienlinien $1s_i - 2p_j$, die im nahen Infrarot liegen, bis zu den höchsten ver-

[1]) H. G. Gale, G. S. Monk u. K. O. Lee, Astrophys. Journ. **67**, 89, 1928.

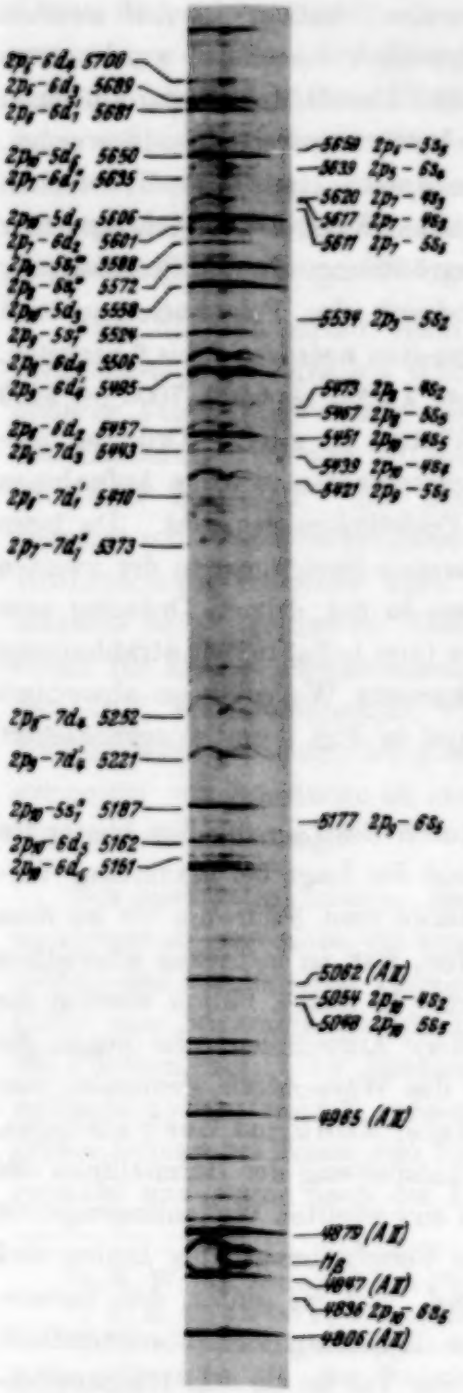


Fig. 1. Lo Surdo-Spektrum des Argons (max. Feldstärke 92,7 kV/cm).

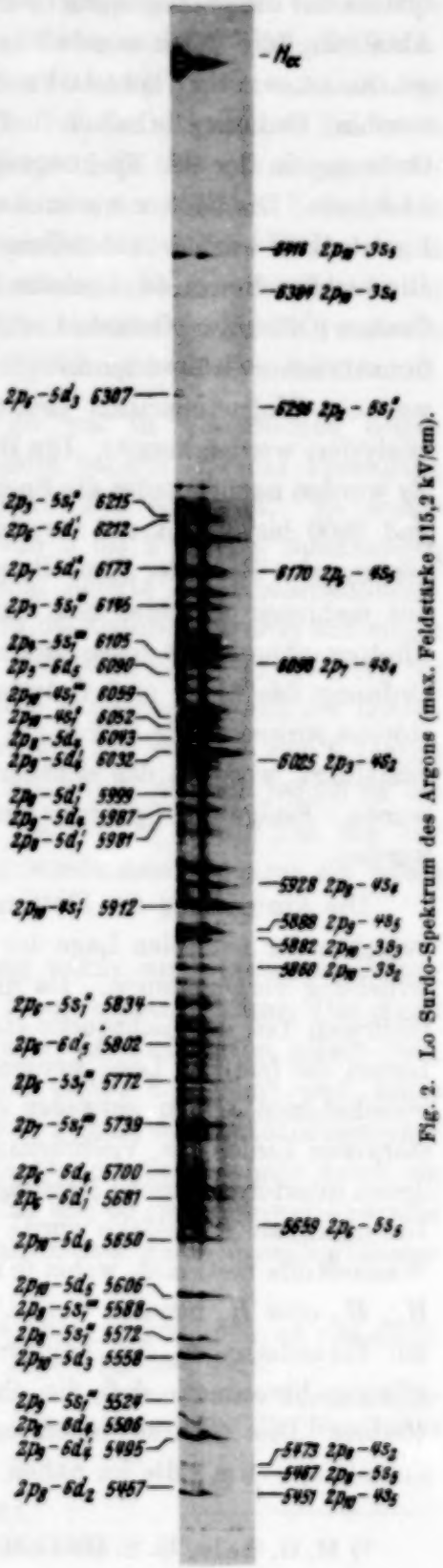


Fig. 2. Lo Surdo-Spektrum des Argons (max. Feldstärke 115,2 kV/cm).

wendeten Feldstärken (115 kV/cm) keine Spur von Verschiebung zu konstatieren. In den Tabellen 1 bis 6 sind die so bestimmten Verschiebungen der Terme (in cm^{-1}) bei sechs verschiedenen Feldstärken angegeben.

Wie die Analyse des Argonspektrums von Meissner und Saunders beim Vergleich mit der Paschenschen Neonuntersuchung gezeigt hat, besteht eine weitgehende Analogie zwischen dem Aufbau und der Struktur der beiden Spektren. So gleichartig die Spektren des Argons und Neons sind, so ungleichartig ist der Einfluß des elektrischen Feldes auf die Spektrallinien der erwähnten Spektren. Schon das allgemeine Aussehen des Starkeffektes im Argon ist wesentlich verschieden von demjenigen, das im Neon oder Helium beobachtet worden ist. Während in den genannten Spektren die Linien der diffusen Nebenserien schon bei niedrigeren Feldstärken nach längeren Wellenlängen hin verschoben und auf der kurzwelligen Seite von Kombinationslinien des Typus $2p - nf$, $2p - ng$ usw. begleitet sind, die mit den ursprünglichen Linien zusammen charakteristische Gruppen bilden[1]), sind im Argonspektrum bis zu den höchsten erreichten Feldstärken keine Kombinationslinien wahrzunehmen. Auch finden die Verschiebungen der Linien der diffusen Nebenserien nicht immer nach längeren Wellenlängen statt, was sonst an Linien dieser Art (für $n > 3$) der Fall ist. An zwei Termen, $5s_1''$ und $6d_5$, werden die Termwerte mit dem elektrischen Felde vergrößert, aber beim weiteren Aufstieg in den Serien mit den Lauftermen ns_1'' und nd_5, ebenso wie bei den untersuchten Serienlinien mit niedrigeren Laufzahlen, werden die Lauftermwerte im Felde kleiner. Die Laufterme der scharfen Nebenserien zeigen überraschend große Verschiebungen meistens nach kleineren Wellenzahlen; nur einer der beobachteten Terme, $3s_3$, wird im Felde größer. Falls die von Meissner gegebene Zugehörigkeit der Terme richtig ist, ist der verhältnismäßig große Effekt an den s-Termen sehr merklich.

Um die Abhängigkeit der Verschiebungen der Laufterme von der Feldstärke zu bestimmen, sind diejenigen Linien ausgewählt, die an den meisten Spektralaufnahmen gemessen sind, und die Verschiebungen als Funktion des Quadrats der Feldstärke graphisch dargestellt. Es wurden dabei gerade Linien erhalten. Somit zeigen die Verschiebungen an allen untersuchten Lauftermen eine rein quadratische Abhängigkeit von der Feldstärke. Aus den Diagrammen wurden die Verschiebungen der Terme bei einer Feldstärke von 100 kV/cm durch Interpolation bestimmt, was mit ziemlich großer Genauigkeit ausgeführt werden konnte, da in diesem Gebiet

[1]) Siehe z. B. N. Ryde, ZS. f. Phys. 59, 836, 1930.

Tabelle 1. (*Max. Feldstärke* 55,1 kV/cm.)

	$5d'_1$		$6d'_1$		$7d'_1$	
	s	*p*	*s*	*p*	*s*	*p*
$2p_6$	— 3,3	— 3,0	— 15,9	— 17,2	— 30,6	— 32,5

	$5d''_1$		$7d''_1$			$5d_2$	
	s	*p*	*s*	*p*		*s*	*p*
$2F_7$	— 3,2	— 3,7	— 25,7	— 25,9	$2p_5$	— 7,8	— 7,5

	$6d_3$ [1]			$7d_4$			$7d'_4$	
	s	*p*		*s*	*p*		*s*	*p*
$2p_2$	— 8,8	— 8,7	$2p_8$	— 17,6	— 18,2	$2p_9$	— 12,9	— 11,1
$2p_6$	—10,5	—10,6						

Tabelle 2. (*Max. Feldstärke* 72,5 kV/cm.)

	$6d'_1$		$7d'_1$			$6d''_1$		$7d''_1$	
	s	*p*	*s*	*p*		*s*	*p*	*s*	*p*
$2p_6$	— 19,2	— 21,6	—	— 50,6	$2p_7$	— 15,1	— 17,0	— 37,6	— 40,6

	$6d_2$			$6d_3$			$6d_4$		$7d_4$	
	s	*p*		*s*	*p*		*s*	*p*	*s*	*p*
$2p_7$	— 9,5	— 8,5	$2p_6$	—13,3	—14,1	$2p_8$	—10,4	—12,3	—27,0	— 27,5
$2p_8$	— 9,1	— 9,0				$2p_9$	—	— 9,0		

	$6d'_4$		$7d'_4$			$5s''_1$		$6s''_1$	
	s	*p*	*s*	*p*		*s*	*p*	*s*	*p*
$2p_9$	— 5,9	— 5,4	— 17,7	— 14,7	$2p_{10}$	+ 7,4	+ 1,7	—	— 77,6

	$6s''''_1$			$4s_2$			$5s_2$	
	s	*p*		*s*	*p*		*s*	*p*
$2p_3$	— 10,0	— 4,1	$2p_8$	— 5,4	— 5,6	$2p_3$	— 19,5	— 19,0

[1]) Dieser von K. W. Meissner als $5s'_1$ bezeichnete Term ist nach neueren Untersuchungen von E. Rasmussen (Kopenhagener Dissertation 1932) als $6d_3$-Term zu deuten.

	$4s_3$			$4s_4$			$6s_4$	
	s	p		s	p		s	p
$2p_7$	— 4,2	— 3,8	$2p_{10}$	— 3,2	— 3,9	$2p_7$	—	— 28,3

	$4s_5$			$5s_5$			$6s_5$	
	s	p		s	p		s	p
$2p_{10}$	— 2,9	— 4,0	$2p_6$ $2p_8$ $2p_9$	— 11,0 — 11,8 — 10,9	— 9,1 — 9,7 — 11,6	$2p_{10}$	—	— 39,3

Tabelle 3. (*Max. Feldstärke* 92,7 kV/cm.)

	$7d_1'$			$6d_1''$		$7d_1''$			$6d_2$	
	s	p		s	p	s	p		s	p
$2p_6$	—	— 82,3	$2p_7$	— 22,6	— 22,9	— 63,5	— 63,7	$2p_8$	— 13,7	— 15,1

	$6d_3$			$7d_3$			$6d_4$		$7d_4$	
	s	p		s	p		s	p	s	p
$2p_6$ $2p_7$	— 23,3 —	— 27,1 — 20,7	$2p_6$	— 24,5	— 20,2	$2p_8$	— 16,0	— 18,4	— 41,8	— 42,3

	$6d_4'$		$7d_4'$			$7d_5$			$5s_1''$	
	s	p	s	p		s	p		s	p
$2p_9$	— 9,1	— 7,6	— 28,4	— 26,0	$2p_6$	—	— 21,7	$2p_{10}$	+11,9	+2,8

	$5s_1'''$			$4s_2$			$4s_3$	
	s	p		s	p		s	p
$2p_8$ $2p_9$	— 2,7 — 2,0	— 2,2 — 2,7	$2p_7$ $2p_8$	— 8,1 — 9,7	— 8,7 — 8,0	$2p_7$	— 6,7	— 6,9

	$4s_4$			$4s_5$			$5s_5$	
	s	p		s	p		s	p
$2p_{10}$	— 4,5	— 5,6	$2p_{10}$	— 4,5	— 5,0	$2p_6$ $2p_8$ $2p_9$	— 18,1 — 17,7 — 16,0	— 14,4 — 14,9 — 16,6

Tabelle 4. (*Max. Feldstärke* 96,5 kV/cm.)

	$5d_1'$		$6d_1'$			$5d_1''$			$6d_2$	
	s	*p*	*s*	*p*		*s*	*p*		*s*	*p*
$2p_6$	— 7,6	— 8,0	— 29,6	— 31,7	$2p_7$ $2p_8$	— 6,2 — 6,2	— 6,6 — 5,7	$2p_8$ $2p_6$	— 15,6 — 18,2	— 16,0 — 17,7

	$5d_3$			$6d_3$			$7d_3$	
	s	*p*		*s*	*p*		*s*	*p*
$2p_9$ $2p_{10}$	— 2,3 — 2,4	— 2,4 — 3,1	$2p_6$	—	— 20,6	$2p_6$	— 27,4	— 25,1

	$5d_4$			$6d_4$		
	s	*p*		*s*	*s*	*p*
$2p_8$ $2p_9$	— 4,6 — 4,2	— 4,7 — 3,5	$2p_6$ $2p_8$	— — 16,5	— — 21,9	— 23,1 — 22,0

	$5d_4'$		$6d_4'$			$6d_5$			$4s_4'$	
	s	*p*	*s*	*p*		*s*	*p*		*s*	*p*
$2p_9$	— 2,5	— 2,3	— 9,7	— 8,8	$2p_5$ $2p_6$	+ 2,7 + 2,9	+ 3,4 + 3,0	$2p_{10}$	—	— 3,9

	$5s_1''$				$5s_1'''$	
	s	*p*	*p*		*s*	*p*
$2p_3$ $2p_6$	+ 4,6	+ 4,7	+ 12,6 + 12,4	$2p_3$ $2p_6$ $2p_8$ $2p_9$	— 3,7 — 3,1 — 3,7 — 2,3	— 2,9 — 2,4 — 2,9 — 3,0

	$5s_1''''$			$4s_2$			$4s_3$	
	s	*p*		*s*	*p*		*s*	*p*
$2p_4$ $2p_7$	— 2,6 — 2,8	— 2,4 — 2,5	$2p_3$ $2p_7$ $2p_8$	— 10,0 — — 10,9	— 9,0 — 10,8 — 10,2	$2p_7$	—	— 7,3

	$4s_4$			$4s_5$			$5s_5$	
	s	*p*		*s*	*p*		*s*	*p*
$2p_6$ $2p_7$ $2p_8$	— 6,7 — 6,5 — 6,2	— 6,0 — 6,1 — 6,0	$2p_9$ $2p_{10}$	— 6,3 — 6,2	— 6,5 — 7,5	$2p_6$ $2p_7$ $2p_8$	— — — 19,9	— 16,1 — 20,0 — 16,2

Tabelle 5. (*Max. Feldstärke* 108,5 kV/cm.)

	$5d'_1$		$6d'_1$			$5d''_1$	
	s	*p*	*s*	*p*		*s*	*p*
$2p_6$	— 9,4	— 10,5	— 38,6	— 41,7	$2p_7$ $2p_8$	— 7,7 — 6,3	— 8,2 — 6,3

	$5d_3$			$5d_4$		$6d_4$	
	s	*p*		*s*	*p*	*s*	*p*
$2p_9$ $2p_{10}$	— 3,0 — 3,6	— 3,3 — 3,8	$2p_8$	— 6,0	— 6,0	— 24,4	— 28,7

	$5d'_4$		$6d'_4$			$5d_5$		$6d_5$	
	s	*p*	*s*	*p*		*s*	*p*	*s*	*p*
$2p_9$	— 3,8	— 3,3	— 13,7	— 11,7	$2p_{10}$	— 1,6	— 1,7	+ 4,6	+ 4,6

	$5d_6$			$4s'_1$			$5s''_1$	
	s	*p*		*s*	*p*		*s*	*p*
$2p_{10}$	— 1,2	— 1,3	$2p_{10}$	— 5,6	— 5,0	$2p_3$ $2p_6$	+ 4,7	+ 15,3 + 14,8

	$5s'''_1$			$5s''''_1$			$3s_2$	
	s	*p*		*s*	*p*		*s*	*p*
$2p_3$ $2p_8$	— 4,7 — 4,9	— 3,8 — 4,1	$2p_4$ $2p_7$ $2p_8$	— 4,1 — 3,9 — 3,4	— 3,5 — 3,2 — 3,8	$2p_{10}$	— 0,9	— 1,4

	$3s_3$			$4s_4$			$4s_5$		$5s_5$	
	s	*p*		*s*	*p*		*s*	*p*	*s*	*p*
$2p_{10}$	+ 1,3	+ 1,1	$2p_7$ $2p_8$	— 8,9 — 8,3	— 8,9 — 8,5	$2p_6$ $2p_9$	— 9,8 — 8,5	— 10,8 — 9,1	— 27,2	— 23,1

Tabelle 6. (*Max. Feldstärke* 115,2 kV/cm.)

	$5d'_1$			$5d''_1$			$5d_3$	
	s	*p*		*s*	*p*		*s*	*p*
$2p_6$	— 11,1	— 11,8	$2p_7$	— 8,9	— 9,3	$2p_{10}$	— 4,2	— 4,3

	$5d_4$			$6d_4$		
	s	p		s	s	p
$2p_8$	− 6,9	− 6,9	$2p_8$	− 22,0	− 31,7	− 31,7

	$5d'_4$		$6d'_4$			$5d_5$	
	s	p	s	p		s	p
$2p_9$	− 3,1	− 3,8	− 14,9	− 13,1	$2p_{10}$	− 1,7	− 1,9

	$4s'_1$			$5s''_1$			$5s'''_1$	
	s	p		s	p		s	p
$2p_{10}$	− 6,4	− 6,1	$2p_3$ $2p_6$	+ 5,0	+ 15,6 + 16,5	$2p_3$	− 5,2	− 4,3

	$5s''''_1$			$3s_2$			$4s_4$	
	s	p		s	p		s	p
$2p_7$	− 3,7	—	$2p_{10}$	− 1,8	− 2,2	$2p_7$ $2p_8$	− 10,0 − 9,1	− 9,7 − 9,4

	$4s_5$			$5s_5$	
	s	p		s	p
$2p_6$	−11,3	−11,9	$2p_6$	—	− 24,9
$2p_9$	− 8,2	− 9,1			
$2p_{10}$	− 9,2	−10,6			

Tabelle 7. Verschiebungen (in cm^{-1}*) der Terme des Argonspektrums in einem elektrischen Felde von der Stärke* 100 kV/cm.

	$n=3$		$n=4$		$n=5$		$n=6$		$n=7$	
d'_1					− 8,2	− 8,9	− 33,9	− 35,6	—	− 97,0
d''_1			s —		− 6,6	− 7,0	− 27,3	− 28,8	− 73,9	− 75,4
d_2							− 16,7	− 17,3		
d_3					− 3,1	− 3,3	− 24,8	− 31.3	− 26,1	− 29,9
d_4					− 5,1	− 5,1	− 17,6	− 23,9	− 51,0	− 52,0
d'_4			s —		− 2,8	− 3,0	− 9,7	− 11,1	− 30,5	− 34,0
d_5					− 1,3	− 1,4	+ 3,9	+ 3,9	—	
d_6					− 1,0	− 1,1				
s'_1			− 4,3	− 4,4						
s''_1					+3,6	+12,8		− 148		
s'''_1					−3,2	−3,7 −3,9				
s''''_1					− 2,8	− 3,4	− 7,8	− 18,9		
s_2	− 0,7	− 1,2	−10,9	−12,1	−36,1	−37,0				
s_3	+0,9	+1,2	− 7,7	− 7,7						
s_4	s —		− 6,9	− 6,9			—	− 54		
s_5	s —		− 6,8	− 8,0	−18,3	−21,4	—	− 75		

der Diagramme die Linien meistens durch mehrere Punkte bestimmt waren. Die in solcher Weise erhaltenen Werte sind in Tabelle 7 zusammengestellt, die auch die Art (+ oder −) der Verschiebung enthält. An einigen Termen, deren Ausmessung nicht mit größerer Genauigkeit möglich war, ist nur das letzte angegeben. Werden die Werte der Tabelle mit 10^{-4} multipliziert, so repräsentieren sie zugleich die Konstante k der Relation

$$\Delta \nu = k \cdot F^2,$$

in der $\Delta \nu$ in cm^{-1} und F in kV/cm ausgedrückt wird. Wenigstens bei Feldstärken, die kleiner als 115 kV/cm sind, gibt diese Relation die Abhängigkeit der Termverschiebungen von der Feldstärke genau wieder. Der quadratische Effekt, der früher nur an s- und p-Termen beobachtet worden ist, steht im

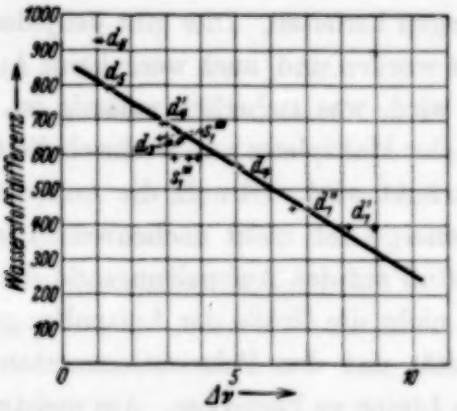


Fig. 3. Verschiebung ($\Delta \nu$ in cm^{-1}) der 5 d-Terme des Argons bei einer Feldstärke von 100 kV/cm in Abhängigkeit von der Wasserstoffdifferenz (in cm^{-10}).

nahen Zusammenhang mit den Wasserstoffdifferenzen, die bei den Lauftermen der ersten und zweiten Nebenserien verhältnismäßig groß sind. Die Wirkung des inneratomaren Feldes, die eben durch die Wasserstoffdifferenzen gemessen wird, ist groß gegen die Wirkung des äußeren Feldes, und somit sind die Bedingungen für den quadratischen Effekt vorhanden. Die Verschiebungen der d-Terme mit der Hauptquantenzahl 5 sind in Fig. 3 graphisch in ihrer Abhängigkeit von den Wasserstoffdifferenzen dargestellt. Die Ergebnisse bestätigen die Bohr-Beckersche Beziehung, daß $\Delta \nu$ der Wasserstoffdifferenz proportional ist, was früher von Foster und Rowles[1]) an den 4 d-Termen des Neons beobachtet worden ist. Nur zwei Terme, 5 d_6 und besonders 5 s_1'', zeigen größere Abweichungen. Bei diesen Termen liegen anomale Verhältnisse vor. So wird, wie oben erwähnt, der 5 s_1''-Term im Felde vergrößert.

[1]) J. S. Foster u. W. Rowles, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 80, 1929.

Die Tabellen 1 bis 6 zeigen, daß das Starksche sogenannte „Gesetz der übereinstimmenden Effekte" wenigstens in seiner ursprünglichen Form, daß Linien verschiedener Serien mit gleichem Laufterm gleiche Aufspaltungen ergeben, nicht gültig ist, wenn man die Aufspaltung in polarisierten Komponenten berücksichtigt. Dies ist früher mehrmals theoretisch und experimentell nachgewiesen worden. Die Anzahl der beobachteten polarisierten Komponenten ist klein; in den meisten Fällen ist an jeder Linie nur eine *s*- und eine *p*-Komponente von ungefähr gleich großer Verschiebung zu bemerken. Es ist wohl möglich, daß Aufnahmen unter Verwendung größerer Dispersion und Feldstärke mehrere Linienkomponenten zutage fördern würden. Die Zahl und Intensität der *s*- und *p*-Komponenten läßt sich bekanntlich für normale Multipletts aus dem Vektorgerüst der Modellbetrachtungen herleiten. Dies gibt bei jeder Linie mehr Komponenten als beobachtet worden sind, auch wenn keine Aufspaltung der Grundterme angenommen wird, was sicherlich zulässig ist. Es liegt aber beim Argon der Fall anomaler Multipletts vor, wodurch die Gültigkeit der Modellbetrachtungen beschränkt wird. Obwohl die Aufspaltung der Grundterme so klein ist, daß sie energetisch nicht nachzuweisen ist, ist der Grundterm doch nicht ohne Einfluß auf das Aufspaltungsbild der Linien. Der Grundterm bestimmt zwar nicht die Größe der Aufspaltungen, aber er beeinflußt die Zahl, die Intensität und den Polarisationszustand der Komponenten. Dies ist an mehreren Linien zu bemerken. Am meisten fällt diese Tatsache bei den Linien $2\,p_{10} - 5\,s_1''$, $2\,p_6 - 5\,s_1''$ und $2\,p_3 - 5\,s_1''$ (vgl. die Tabellen 2 bis 6) auf, die übrigens, wie oben erwähnt, einige der wenigen gegen kürzere Wellenlängen verschobenen Linien sind. Die Linie $2\,p_{10} - 5\,s_1''$, bei welcher die innere Quantenzahl von $j = 2$ in $j = 1$ übergeht, hat eine *s*-Komponente und eine *p*-Komponente, von denen die erstere sehr viel mehr verschoben ist als die letztere. Die Linien $2\,p_6 - 5\,s_1''$ und $2\,p_3 - 5\,s_1''$, bei denen der Übergang von $j = 2$ zu $j = 2$ erfolgt, haben eine *s*-Komponente von der gleichen Verschiebung wie die *p*-Komponente der Linie $2\,p_{10} - 5\,s_1''$, und eine *p*-Komponente von der gleichen Verschiebung wie die *s*-Komponente dieser Linie. Bei der Linie $2\,p_6 - 5\,s_1''$ erscheinen auf den am meisten exponierten Spektrogrammen noch eine *p*- und eine *s*-Komponente, welche dieselben Verschiebungen haben wie die erwähnte *s*- bzw. *p*-Komponente, aber gegen diese sehr lichtschwach sind. Die Tabellen enthalten mehrere Beispiele für diese Erscheinung, an denen jedoch der Einfluß des Grundterms vielleicht nicht so deutlich ist wie im beschriebenen Falle.

Die Untersuchung ist auf das ultraviolette Spektralgebiet hin ausgedehnt worden, doch ist hier kein Einfluß des elektrischen Feldes beob-

achtet worden. Sowohl im ultravioletten als auch im sichtbaren Spektrum erscheinen auf den Platten die Linien der Funkenspektren des Argons sehr lichtstark. Es läßt sich vermuten, daß diese Linien von mäßigen elektrischen Feldern unbeeinflußt bleiben, und dies ist in der Tat auch der Fall.

Dem Direktor des hiesigen Physikalischen Instituts, Herrn Prof. Dr. J. Koch, sage ich meinen besten Dank für die experimentelle Ausstattung und für das fördernde Interesse, mit dem er meine Untersuchungen verfolgt hat.

Lund, Fysiska institutionen, Mai 1932.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Die Abhängigkeit der Helligkeit des Elektronenstoßleuchtens des Calciumwolframates von der Energie der stoßenden Elektronen.

Von **A. Güntherschulze** und **F. Keller** in Dresden.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1932.)

1. Mit Hilfe eines Flimmerphotometers wird der gesamte Lichtstrom eines von 2000 Volt-Elektronen getroffenen Calciumwolframatschirmes zu 0,104 Lm/Watt bestimmt. — 2. Hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen dem Lichtstrom und der Voltenergie der stoßenden Elektronen ergab sich sowohl nach der subjektiven Methode des Vergleichs mit einer von einer Glühlampe bestrahlten Fläche als auch nach der objektiven Methode der Messung des Stromes einer von der Leuchtfläche beleuchteten Photozelle, daß der Lichtstrom innerhalb des Meßbereichs von 500 bis 5000 Volt mit dem Exponenten 3,75 der Spannung ansteigt. — 3. Sollte dieser Exponent auch für höhere Spannungen bestehen bleiben, so würde die Lichtausbeute bei 8200 Volt die der modernen Nitralampen erreichen, wenn die für die Glühkathode nötige Energie vernachlässigt wird.

Über die Möglichkeiten der Lichtausbeute bei der Temperaturstrahlung fester Körper herrscht Klarheit. Große Wirkungsgrade sind bei ihr nicht erzielbar.

Die Verhältnisse beim Leuchten angeregter Gase unterliegen zurzeit intensiver, hoffnungsvoller Forschung.

Die dritte Möglichkeit, ökonomisches Licht herzustellen, die Lichtausbeute bei der Anregung geeigneter fester Körper durch Elektronenstoß ist quantitativ bisher kaum untersucht. Rogowski und Rühlemann[1]) fanden bei der extrem hohen Spannung von 55 kV eine Ausbeute von 35 Lm/Watt. Ferner fand Schloemer[2]), daß die besten käuflichen Leuchtmassen nicht mehr wesentlich verbesserungsfähig seien.

Die vorliegende Untersuchung bezweckt, den Zusammenhang zwischen Helligkeit und der von den stoßenden Elektronen durchlaufenen Spannung von möglichst geringen Spannungen an quantitativ festzustellen. Dazu war nötig:

---

[1]) W. Rogowski u. E. Rühlemann, Arch. f. Elektrot. **24**, 691, 1930.
[2]) A. Schloemer, ZS. f. techn. Phys. **13**, 243, 1932.

1. Möglichst gleichmäßige Helligkeit der gesamten getroffenen Fläche, um sie bequem photometrieren zu können, also gleichmäßige Verteilung der auftreffenden Elektronen über die ganze Fläche.

2. Messung der Stromstärke der stoßenden Elektronen. Das war am einfachsten dadurch zu erreichen, daß die Leuchtmasse in dünner Schicht auf die Anode des Entladungsgefäßes gebracht wurde.

I. Die Entladungsgefäße.

Am einfachsten ist die gleichmäßige Helligkeit der von den Elektronen getroffenen Fläche gewährleistet, wenn sie als Anode einer gleich großen Kathode in einer hochanomalen Glimmentladung gegenübergestellt wird. Es wurden deshalb die ersten Versuche mit der in Fig. 1 wiedergegebenen Form des Entladungsgefäßes ausgeführt. Bei ihm war der Abstand der Kathode von der Glaswand so gering, daß die Entladung nicht zur Rückseite der Kathode herumgreifen konnte.

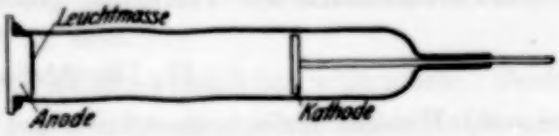


Fig. 1. Glimmentladungsgefäß.

Die Mängel dieses Verfahrens liegen auf der Hand: Um mit kleinen Spannungen arbeiten zu können, muß der Gasdruck ziemlich groß sein, da sonst die Elektronenstromdichte völlig unzureichend ist. Bei höherem Gasdruck ist aber die Geschwindigkeit, mit der die Elektronen auf die Anode auftreffen, sehr viel kleiner, als der Spannung zwischen den Elektroden entsprechen würde, und diese Geschwindigkeit ist nicht bekannt. Je höher die Spannung und damit je geringer der Gasdruck eingestellt wird, um so geringer wird dieser Fehler, dafür beginnt aber bei hohen Spannungen der Elektronenstrahl sich von der Gefäßwand zu lösen und zum bekannten Kathodenstrahl in der Gefäßachse zusammenzuziehen, so daß die angestrebte Gleichmäßigkeit der Helligkeit über die ganze Fläche hin verlorengeht. Das Verfahren ist also nur bei mittleren Spannungen von etwa 1000 bis 3000 Volt einigermaßen brauchbar. Sein großer Vorteil besteht in der Leichtigkeit, mit der die mit Leuchtmasse bedeckte Anode ausgewechselt werden kann. Es eignet sich also besonders zum Vergleich der spezifischen Helligkeit verschiedener Leuchtmassen bei einer gegebenen Spannung.

Fig. 2. Vakuumgefäß mit Glühkathode.

Eine radikale Beseitigung der angegebenen Mängel ist nur durch den Übergang von der Gasentladung zur Hochvakuum-

glühelektronenemission möglich. Dazu wurde das in Fig. 2 wiedergegebene Gefäß ausgebildet. K ist eine mit Bariumoxyd überzogene Glühkathode, G ein Raumladungsgitter zur Regelung der Elektronenstromstärke, A die mit der Leuchtmasse überzogene Anode. Das ganze Gefäß wurde mit den Mitteln moderner Hochvakuumtechnik entgast. Nur auf diese Weise war es möglich, ohne störende Glimmentladung bis zu 5000 Volt Spannung zu gelangen. Der große Nachteil dieses Verfahrens ist, daß für jede Leuchtmasse der Bau und die langwierige Vorbehandlung eines neuen Gefäßes nötig ist. Deshalb wurde zunächst nur eine Leuchtmasse untersucht, und zwar Calciumwolframat, das von Herrn Dr. Wiegand von der Firma Osram freundlichst zur Verfügung gestellt wurde.

II. Die Meßverfahren.

A) Direkter Helligkeitsvergleich mit einer geeichten Glühlampe auf der Photometerbank. Da das Calciumwolframat in himmelblauer Farbe leuchtet, muß zur Photometrierung gegen eine Glühlampe ein Flimmerphotometer benutzt werden. Infolgedessen ist diese Methode gerade für die niedrigen Spannungen, die untersucht werden sollten, wegen zu geringer Helligkeit der Leuchtfläche nicht anwendbar und auch bei den höheren Spannungen wenig genau. Deshalb wurde sie nur für einige Spannungen zum Anschluß der späteren Messungen an die technischen Einheiten benutzt.

B) Vergleich der Helligkeit der leuchtenden Fläche mit einer von einer Glühlampe bestrahlten weißen Fläche. Photometriert wurde sowohl subjektiv wie objektiv. Das Verfahren der subjektiven Photometrierung ist in Fig. 3 wiedergegeben. L_1 ist die leuchtende Fläche des Calciumwolframats, L_2 eine weiße, von einer Glühlampe G beleuchtete Scheibe, die als Vergleichsfläche dient. Durch Verschieben der in dem geschwärzten Rohr R befindlichen Glühlampe kann die Helligkeit der Vergleichsfläche meßbar verändert werden. Der Beobachter bringt sein Auge an eine solche Stelle, daß er zugleich durch die in dem Spiegel S befindlichen Schlitze die Leuchtfläche L_1 und vom Spiegel reflektiert die Vergleichsfläche L_2 sieht, so daß er durch Ändern der Elektronenstromstärke oder durch Verschieben der

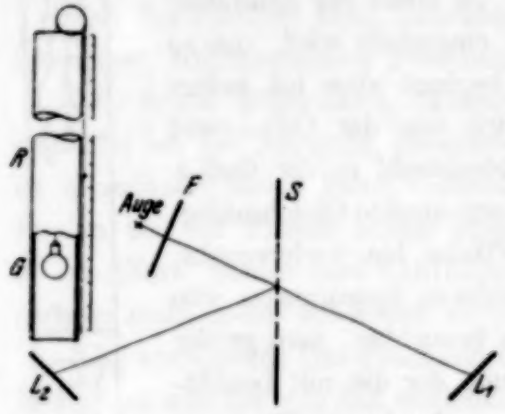


Fig. 3.

Vergleichslampe auf gleiche Helligkeit beider Flächen einstellen kann. Da die Leuchtfläche in schönem Himmelblau leuchtete, wurde durch ein blaues Farbfilter F hindurch photometriert, das die beiden Flächen gleichfarbig erscheinen ließ. Auf diese Weise wurde der Zusammenhang zwischen Elektrodenspannung und Helligkeit zunächst nur in einer willkürlichen Einheit erhalten.

Objektiv wurde mit Hilfe einer von Herrn Dr. Sewig zur Verfügung gestellten Photozelle mit Verstärkeranordnung photometriert. Dabei wurde die in einem geerdeten Blechkasten befindliche Photozelle möglichst nahe an die Leuchtfläche herangebracht und erhielt das Licht der Fläche durch ein den Kasten vorn abschließendes Drahtnetz, um völlig gegen elektrische Störungen abgeschirmt zu sein.

Auch hier war die Einheit der Helligkeit zunächst willkürlich. Beide Meßreihen wurden dann mit Hilfe der unter A beschriebenen Messungen an die technischen Einheiten angeschlossen.

Die gemessenen Helligkeiten wurden stets auf die Elektronenstromstärke 1 mA umgerechnet.

III. Die Ergebnisse der Messungen.

1. Direkte Messung mit dem Flimmerphotometer. Als Vergleichslichtquelle diente eine kleine Taschenlampe, deren Helligkeit bei einer Spannung von 3,75 Volt gegen eine Hefnerkerze zu 0,227 HK bestimmt war. Bei den Messungen war die leuchtende Fläche unter einem Winkel von 45^0 gegen die Richtung des auf das Flimmerphotometer fallenden Lichtes geneigt. Wird Gültigkeit des Cosinusgesetzes angenommen, so ist die von der Leuchtfläche senkrecht zur Oberfläche ausgestrahlte Helligkeit gleich $a/\cos 45$, wenn a die gemessene Helligkeit ist. Der gesamte Lichtstrom ergibt sich weiter zu $\pi \cdot a/\cos 45$ Lumen.

Als Mittel aus einer größeren Anzahl von Messungen ergab sich auf diese Weise bei 2000 Volt Spannung ein Lichtstrom von 0,104 Lumen/Watt. An diesen Wert wurden alle folgenden Messungen bei der Spannung 2000 Volt angeschlossen.

2. Subjektive Messung bei Glimmentladung. Fig. 4 zeigt den gemessenen Zusammenhang zwischen Elektronenenergie und dem Lichtstrom H für eine Elektronenstromstärke von 1 mA. Aus den unter I. angegebenen Gründen ist der Lichtstrom für geringe Spannungen zu klein. Im oberen geradlinigen Teil der Kurve ergibt sich der Zusammenhang:

$$\log H = 290 \log U + C.$$

In Fig. 4 ist die mit Glühelektronen im Vakuum erhaltene Gerade gestrichelt eingetragen.

3. Subjektive Messung bei Vakuumentladung. Da die Glühkathode dunkelrotglühend war, und da durch ein blaues Farbfilter photometriert

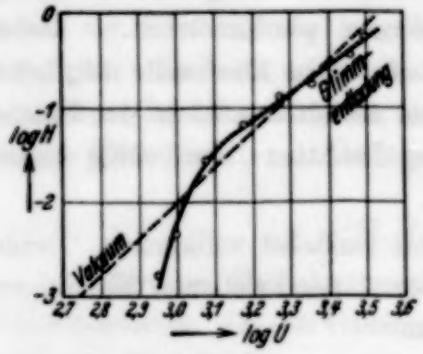


Fig. 4.
Zusammenhang zwischen Lichtstrom H und Elektronenenergie U bei Glimmentladung.

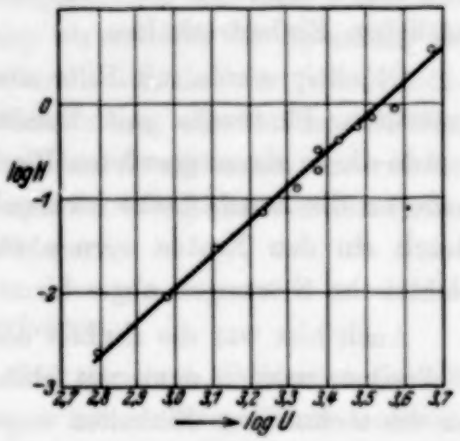


Fig. 5.
Zusammenhang zwischen Lichtstrom H und Elektronenenergie U bei Hochvakuumglühelektronenentladung und subjektiver Messung.

wurde, störte das geringe rote Licht, das die Glühkathode auf die Anode sandte, die Messung nicht.

Die Ergebnisse der Messungen zeigt Fig. 5. Hiernach besteht im Meßbereich von 500 bis 5000 Volt ein geradliniger Zusammenhang zwischen den beiden Logarithmen. Der Lichtstrom steigt mit dem Exponenten 3,75 der Elektronenenergie an. Bei kleinen Spannungen unterhalb von 500 Volt wurde die Photometrierung dadurch sehr erschwert, daß die Anode nicht gleichmäßig leuchtete. Dadurch, daß der Gittergleichspannung eine Wechselspannung überlagert wurde, ließ sich der Mangel etwas verbessern, aber nicht beseitigen. Für eine Ausdehnung auf wesentlich höhere Spannung war die Apparatur nicht eingerichtet.

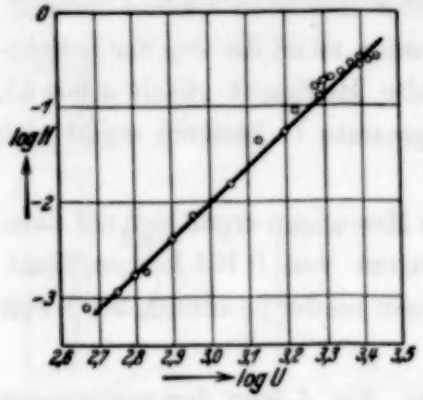


Fig. 6.
Dasselbe wie Fig. 5, aber bei objektiver Messung mit Photozelle.

4. Objektive Messung bei Vakuumentladung (s. Fig. 6). Die Streuung der Werte war, wohl infolge schwer vermeidbarer elektrischer Störungen der äußerst empfindlichen Anordnung, sehr viel größer als bei den subjek-

tiven Messungen, so daß im ganzen 175 Werte aufgenommen wurden. Die Punkte der Fig. 6 sind Mittelwerte aus zahlreichen Einzelmessungen. Der Zusammenhang ist der gleiche wie bei den subjektiven Messungen. Als Exponent ergibt sich ebenfalls 3,75.

IV. Schlußfolgerungen.

Die Ökonomie der besten Glühlampen beträgt etwa 20 Lumen/Watt. Den Ersatz der Glühlampen durch Elektronenstoßleuchten zu versuchen, hätte nur Zweck, wenn sich eine wesentlich größere Ausbeute erreichen ließe.

Wird nun angenommen, daß der gefundene gesetzmäßige Zusammenhang zwischen Lichtstärke und Elektronenenergie bis zu hohen Spannungen bestehen bleibt, was noch zu beweisen wäre, so folgt, daß eine Spannung von 8200 Volt im vorliegenden Falle nötig ist, um die Lichtausbeute der modernen Nitralampen zu erreichen, wobei jedoch die zum Glühen der Kathode nötige Energie noch nicht mitgerechnet worden ist. Also würde das Elektronenstoßleuchten als technische Lichtquelle nur dann in Frage kommen, wenn es gelingen sollte, Leuchtmassen zu entwickeln, deren spezifische Lichtstärke (Lichtstärke bei gegebener Spannung) einige Größenordnungen größer ist als die des hier untersuchten Calciumwolframats. Daß es solche Stoffe gibt, beweisen die Glühwürmchen. Die Lichtanregung dürfte bei ihnen letzten Endes auf (chemischen) Elektronenstößen von einer Energie in der Größenordnung von 1 Elektronenvolt beruhen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, sowie Herrn Dr. Mey, Direktor der Osram-Gesellschaft, möchten wir für Überlassung von Apparaten auch an dieser Stelle bestens danken.

Über Massendefekt und Bindungsenergie des Neutrons.

Von **Werner Braunbek** in Stuttgart.

(Eingegangen am 5. Juli 1932.)

Auf Grund der Vorstellung, daß das Neutron aus einem Elektron besteht, in das ein Proton statisch zentral eingebettet ist, wird der Massendefekt und die Bindungsenergie des Neutrons berechnet. Die Bindungsenergie ergibt sich je nach der angenommenen Ladungsverteilung zu 1,0 bis 1,5 Millionen Volt, was in guter Übereinstimmung mit der Abschätzung Chadwicks aus den empirischen Daten steht.

I. Allgemeine Berechnung. Die Existenz eines Neutrons, d. h. eines Teilchens von Kerndimensionen mit der Masse nahezu 1 und der Ladung Null, scheint, vor allem durch die Versuche von Chadwick[1]), Feather[2]) und Dee[3]), weitgehend gesichert zu sein. Damit erhebt sich aber sofort die Schwierigkeit, den Aufbau eines solchen Elementarteilchens zu verstehen; denn das Neutron ist das *einfachste* zusammengesetzte Kerngebilde, und sollte, da es nur aus zwei Bestandteilen aufgebaut ist, am ehesten theoretisch zu behandeln sein. Es repräsentiert für die Fragen des Kernbaues im selben Sinn einen Idealfall, wie das Wasserstoffatom für die Fragen des Atombaues.

Man sieht sofort, daß bei der Annahme Coulombscher Punktladungen für das Proton und Elektron die Bildung eines Neutrons völlig unverständlich wäre. Denn das dynamische System, bestehend aus einem *punktförmigen* Proton und Elektron, ist durch die bekannten Lösungen der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom bereits erschöpfend beschrieben. Für eine Anordnung mit kleineren als Atomdimensionen ist darin kein Platz. Es ist auch leicht einzusehen, daß man, um bei Beibehaltung des punktförmigen Elektrons und Protons durch *Abänderung des Anziehungsgesetzes* Lösungen der Schrödingergleichung von Kerndimensionen zu erhalten, das Feld in der Nähe des Protons statt mit $1/r^2$ stärker als mit $1/r^3$ zunehmen lassen müßte, was wieder zu ganz unmöglichen Folgerungen führen würde. Die früher oft in bezug auf den Heliumkern vertretene Auffassung, daß die

---

[1]) J. Chadwick, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 692, 1932.
[2]) N. Feather, ebenda (A) **136**, 709, 1932.
[3]) P. I. Dee, ebenda (A) **136**, 727, 1932.

Zusammenziehung auf Kerndimensionen durch die große Masse der umlaufenden Protonen zustande käme, ist auf das Neutron ebenfalls nicht anzuwenden.

Wenn man sich also überhaupt eine Modellvorstellung vom Neutron — und von anderen Kernen — machen, und auf eine raum-zeitliche Beschreibung nicht vollständig verzichten will, muß man sowohl das Elektron wie das Proton als *räumlich ausgedehnt* — etwa als Ladungswolke — annehmen, und den Zusammenbau des Elektrons und Protons zum Neutron als *statisch* betrachten. Aus einer solchen Modellvorstellung müßte dann die Bindungsenergie zwischen Proton und Elektron bzw. der Massendefekt des Neutrons gegenüber der Summe von Proton und Elektron berechenbar sein.

Die folgende Rechnung beruht auf der groben Annahme, daß

1. das Elektron eine kugelsymmetrische Ladungswolke von der Lineardimension r_e (Masse m_e) und das Proton eine Ladungswolke mit *geometrisch ähnlicher* Abstandsabhängigkeit, aber anderer — kleinerer — Lineardimension r_p (Masse m_p) darstellt;

2. das Neutron (Masse m_n) sich als einfache konzentrische Überlagerung der beiden Ladungswolken — also ebenfalls kugelsymmetrisch — aufbaut, und

3. aus der so gewonnenen Ladungsverteilung nach den gewöhnlichen Gesetzen der Elektrostatik das Feld, aus dem Feld die Energie, und aus der Energie nach der Beziehung $E = mc^2$ die Masse sich ergibt.

Im übrigen ist die Rechnung zunächst für eine beliebige Ladungsverteilung durchgeführt.

Ist $\mathfrak{E}_e$ das Feld des Elektrons, $\mathfrak{E}_p$ das Feld des Protons, so sind die Massen:

$$m_p = \frac{1}{8\pi c^2}\int \mathfrak{E}_p^2\, dV\,, \tag{1}$$

$$m_e = \frac{1}{8\pi c^2}\int \mathfrak{E}_e^2\, dV\,, \tag{2}$$

$$m_n = \frac{1}{8\pi c^2}\int (\mathfrak{E}_p - \mathfrak{E}_e)^2\, dV = m_p + m_e - \frac{1}{4\pi c^2}\int \mathfrak{E}_p\, \mathfrak{E}_e\, dV. \tag{3}$$

Es ist also der Massendefekt des Neutrons:

$$\Delta m = \frac{1}{4\pi c^2}\int \mathfrak{E}_p\, \mathfrak{E}_e\, dV. \tag{4}$$

Oder die Bindungsenergie:

$$E = c^2 \Delta m = \frac{1}{4\pi} \int \mathfrak{E}_p \mathfrak{E}_e \, dV, \tag{5}$$

wobei die Integrale über den ganzen Raum zu erstrecken sind.

Man zieht zweckmäßig (2) und (4) zusammen in:

$$\Delta m = 2 m_e \frac{\int \mathfrak{E}_p \mathfrak{E}_e \, dV}{\int \mathfrak{E}_e^2 \, dV} = 2 m_e \frac{J_2}{J_1}. \tag{6}$$

Für eine beliebige kugelsymmetrische Ladungsverteilung kann man setzen:

$$|\mathfrak{E}| = \frac{e}{r_0^2} \varphi \left(\frac{r}{r_0} \right), \tag{7}$$

wo φ eine dimensionslose Funktion, und r_0 eine für die Verteilung charakteristische Längendimension („Radius") ist. Setzt man

$$\frac{r}{r_p} = u,$$

$$\frac{r}{r_e} = v,$$

so wird

$$|\mathfrak{E}_p| = \frac{e}{r_p^2} \varphi(u),$$

$$|\mathfrak{E}_e| = \frac{e}{r_e^2} \varphi(v),$$

$$dV = 4\pi r^2 \, dr = 4\pi r_p^3 u^2 \, du = 4\pi r_e^3 v^2 \, dr,$$

$$\frac{m_p}{m_e} = k^2 = \frac{4\pi \frac{e^2}{r_p} \int_0^\infty u^2 [\varphi(u)]^2 \, du}{4\pi \frac{e^2}{r_e} \int_0^\infty v^2 [\varphi(v)]^2 \, dv} = \frac{r_e}{r_p}. \tag{8}$$

Zur Auswertung des Integrals J_2 setzt man zweckmäßig:

$$\frac{r}{\sqrt{r_p r_e}} = w.$$

Es wird dann:

$$\frac{r}{r_p} = k w,$$

$$\frac{r}{r_e} = \frac{w}{k},$$

$$|\mathfrak{E}_p| = \frac{e}{r_p^2}\varphi(k w),$$

$$|\mathfrak{E}_e| = \frac{e}{r_e^2}\varphi\left(\frac{w}{k}\right),$$

$$dV = 4\pi r_p^{3/2} r_e^{3/2} w^2\, dw.$$

Damit:

$$J_2 = 4\pi \frac{e^2}{\sqrt{r_p r_e}} \int_0^\infty \varphi(k w)\, \varphi\left(\frac{w}{k}\right) w^2\, dw = 4\pi \frac{e^2}{\sqrt{r_p r_e}} J_0(k). \tag{9}$$

In der Variablen v wird das Integral J_1 [Nenner von (8)]:

$$J_1 = 4\pi \frac{e^2}{r_e} \int_0^\infty [\varphi(v)]^2 v^2\, dv.$$

Das Integral ist genau dasselbe wie in (9), wenn nur k durch 1 ersetzt wird; wir können es also $J_0(1)$ nennen und erhalten:

$$J_1 = 4\pi \frac{e^2}{r_e} J_0(1), \tag{10}$$

und damit aus (6):

$$\Delta m = 2 m_e \frac{k J_0(k)}{J_0(1)}. \tag{11}$$

Aus dieser Endformel ist der Massendefekt leicht für eine spezielle Verteilungsfunktion $\varphi(x)$ zu berechnen durch Auswertung des *einen Integrals*

$$J_0(k) = \int_0^\infty \varphi(k w)\, \varphi\left(\frac{w}{k}\right) w^2\, dw. \tag{12}$$

II. Spezielle Beispiele. 1. Ladungsverteilung: Geladene Kugeloberfläche:
Es ist dann in (7):

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= 0 \quad \text{für } x < 1, \\ \varphi &= \frac{1}{x^2} \quad \text{„ } x > 1. \end{aligned}\right\}$$

Die Funktion

$$\varphi(kw)\,\varphi\left(\frac{w}{k}\right)$$

ist nur für $w > k$ von Null verschieden, und es wird:

$$J_0(k) = \int_k^\infty \frac{dw}{w^2} = \frac{1}{k},$$

$$J_0(1) = 1.$$

Aus (11):

$$\underline{\Delta m = 2m_e}.$$

In diesem einfachen Fall wäre das Resultat natürlich rascher *direkt* aus (4), ohne den Weg über die Gleichung (11) und (12) zu erhalten.

2. *Ladungsverteilung*: *Volumenladung konstanter Dichte innerhalb einer Kugel*:

Hier wird:

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= x \qquad \text{für } x < 1, \\ \varphi &= \frac{1}{x^2} \qquad ,, \quad x > 1. \end{aligned}\right\}$$

Die Funktion

$$\varphi(kw)\,\varphi\left(\frac{w}{k}\right)$$

ist in den drei Bereichen:

$$0 < w < \frac{1}{k},$$

$$\frac{1}{k} < w < k,$$

$$k < w < \infty$$

durch verschiedene Ausdrücke dargestellt; das Integral $J_0(k)$ zerfällt in drei Teile:

$$J_0(k) = \int_0^{1/k} w^4\,dw + \int_{1/k}^{k} \frac{w}{k^3}\,dw + \int_k^\infty \frac{dw}{w^2} = \frac{1}{5k^5} + \left(\frac{1}{2k} - \frac{1}{2k^5}\right) + \frac{1}{k}$$

$$= \frac{3}{2k} - \frac{3}{10k^5},$$

$$J_0(1) = \tfrac{6}{5}.$$

Da $k^2 = m_p/m_e = 1840$ ist, kann $1/k^5$ gegen $1/k$ völlig vernachlässigt werden, und es folgt aus (11):

$$\underline{\Delta m = \tfrac{5}{3} m_e}.$$

3. Ladungsverteilung: Als letzte Verteilung soll eine solche gewählt werden, die sich im ganzen Bereich zwischen Null und Unendlich durch *einen* Ausdruck darstellen läßt, die also einem Elektron und Proton entspricht, dessen Ladung *nicht* völlig innerhalb eines endlichen Gebietes liegt, wie bei 1. und 2.

Das Feld soll für großes r mit $1/r^2$ verschwinden, und für kleines r mit r ansteigen (endliche Ladungsdichte für $r = 0$). Die einfachste Funktion, die dies erfüllt, ist:

$$\varphi = \frac{x}{x^3 + 1}. \tag{13}$$

Dies entspricht einem Feld

$$|\mathfrak{E}| = \frac{e\,r}{r^3 + r_0^3}$$

und einer Ladungsdichte

$$\varrho = \frac{1}{4\pi r^2}\frac{d}{dr}(r^2|\mathfrak{E}|) = \frac{3\,r_0^3\,e}{4\pi(r^3 + r_0^3)^2}.$$

Die Ladungsdichte hat für $r = 0$ den Wert

$$\varrho_0 = \frac{e}{\frac{4\pi}{3} r_0^3}$$

und geht für große r mit $1/r^6$ gegen Null. Mit der Verteilungsfunktion (13) wird nun:

$$J_0(k) = \int_0^\infty \frac{w^4\,dw}{(k^3 w^3 + 1)\left(\frac{w^3}{k^3} + 1\right)} = \frac{k^3}{k^6 - 1}\left[\int_0^\infty \frac{w\,dw}{\frac{w^3}{k^3} + 1} - \int_0^\infty \frac{w\,dw}{k^3 w^3 + 1}\right]$$

$$= \frac{2\pi}{9}\sqrt{3}\,\frac{k(k^2 + 1)}{k^4 + k^3 + 1} \approx \frac{2\pi}{9k}\sqrt{3},$$

$$J_0(1) = \frac{4\pi}{27}\sqrt{3}.$$

Damit bei Vernachlässigung von 1 gegen k^2:

$$\underline{\Delta m = 3\,m_e.}$$

Bei dieser letzten Verteilung hat das Neutron im Gegensatz zu 1. und 2. ein bis ins Unendliche reichendes elektrisches Feld von der Größe:

$$|\mathfrak{E}| = \frac{e\,r}{r^3 + r_p^3} - \frac{e\,r}{r^3 + r_e^3}.$$

Für sehr große r wird dies:

$$|\mathfrak{E}| \approx \frac{e r_e^3}{r^5},$$

klingt also immerhin sehr rasch mit r ab.

Für die drei behandelten speziellen Ladungsverteilungen kommt als Massendefekt $2\,m_e$, $\frac{5}{3}\,m_e$ und $3\,m_e$ heraus, also nicht sehr voneinander verschiedene Werte, alle von der Größenordnung der Elektronenmasse. Mit O-Atom = 16 ist:

Masse des Protons	$m_p =$	1,0072[5]
Masse des Elektrons	$m_e =$	0,0005[5]
Proton + Elektron	$m_p + m_e =$	1,0078
Massendefekt des Neutrons	$\Delta m =$	0,0011 0,0013[5] 0,0016
Masse des Neutrons	$m_n =$	1,0067 1,0064[5] 1,0062

Umgerechnet in Energie entspricht die Elektronenmasse m_e einer Energie von $5{,}1 \cdot 10^5$-Elektronen-Volt. Die Bindungsenergie des Neutrons ist daher für die drei angenommenen Ladungsverteilungen 1,0 bzw. 1,2[5] bzw. 1,5 Millionen Volt.

Chadwick[1]) erhält aus den Massendefekten der Umsetzung

$$B_{11} + He_4 \rightarrow N_{14} + n$$

unter Berücksichtigung der kinetischen Energien des α-Teilchens, des Neutrons, und des Stickstoff-Rückstoßatoms für das Neutron die Masse 1,0067, und gibt als wahrscheinlichen Bereich 1,005 bis 1,008. Die Bindungsenergie schätzt er auf 1 bis 2 Millionen Volt.

Es scheint also, daß die ziemlich rohen Vorstellungen einer statischen Ladungsverteilung die richtige Größenordnung des Massendefektes und der Bindungsenergie ergeben. Der „Radius" des Neutrons wäre nach allen derartigen Modellvorstellungen etwa der des Elektrons, in das ja das viel kleinere Proton „eingebettet" ist, also einige 10^{-13} cm.

Stuttgart, Physikal. Institut der Techn. Hochschule, 30. Juni 1932.

---

[1]) J. Chadwick, l. c.

Über einen charakteristischen Temperaturpunkt bei Seignettesalzkristallen.

Von Frau **R. D. Schulwas-Sorokin** in Leningrad.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Mai 1932.)

Im Temperaturverlauf der piezoelektrischen und der Dielektrizitätskonstanten wurde ein sehr scharfes Maximum bei + 22,5° C in einem sehr schmalen Temperaturintervall beobachtet. In dieser Hinsicht ist das Verhalten des Seignettesalzes dem Verhalten von ferromagnetischen Körpern bei kleinen Feldstärken ähnlich.

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit[1]) der piezoelektrischen Eigenschaften des Seignettesalzes von der Temperatur hatte es sich gezeigt, daß in der Nähe des Temperaturgebietes von 22 bis 23° C[2]) das erhaltene elektrische Moment dasjenige bei gewöhnlicher Temperatur etwa um das Zweifache übertrifft. Da sich das Ergebnis wiederholte, glaubten wir annehmen zu dürfen, daß es sich nicht um einen Zufall handelte, sondern daß die Erscheinung bei geeigneter experimenteller Anordnung in jedem beliebigen Probestück nachgewiesen werden könne. Die Existenz solch eines Maximums erschien uns aus den folgenden zwei Gründen wahrscheinlich zu sein, erstens ist in der Arbeit von Isely[3]) solch ein Maximum angedeutet, zweitens ist in der Temperaturabhängigkeit der Sättigungbelastung in der Nähe der obengenannten Temperatur noch ein Minimum zu erkennen[4]). Der Zweck der vorliegenden Arbeit besteht in der experimentellen Untersuchung dieser Erscheinung und in der Aufklärung ihrer Bedeutung.

Methodik der Untersuchung und Messungsergebnisse. Die Messungen des piezoelektrischen Effektes wurden nach demselben Schema und mit derselben Anordnung ausgeführt, wie sie schon in der früheren Arbeit beschrieben wurden. Außerdem wurden noch einige Ergänzungen zum Schema vorgenommen, die mittels eines einfachen Umschaltens den Übergang zum Messen der Dielektrizitätskonstante erlaubten, da natürlicherweise auch hier ein Sprung des elektrischen Momentes zu erwarten war. Zu Temperaturmessungen diente wie auch früher ein Thermoelement Cu-Konstantan, das im Nebenschluß an ein Siemenssches Spiegelgalvanometer geschaltet war. Die Empfindlichkeit betrug 0,06° C/Skalenteil, so daß

[1]) R. Schulwas-Sorokin, ZS. f. Phys. **73**, 700, 1932.
[2]) Die Genauigkeit der Temperaturmessungen betrug dann 0,3° C.
[3]) F. Isely, Phys. Rev. **24**, 569, 1924.
[4]) l. c. Fig. 7.

leicht eine Änderung der Temperatur von 0,03° C abgelesen werden konnte. Das Thermoelement befand sich unterhalb des Kristalls, an welchen es angedrückt war.

Auf solche Weise wurden 29 Probestücke untersucht und an allen durchweg ein Maximum bei der Temperatur 22,50 ± 0,03° C aufgefunden. In der Fig. 1 ist solch eine Kurve für den piezoelektrischen Effekt gegeben, die bei einer Belastung von 1,7 kg/cm² erhalten wurde. Auf der Ordinatenachse sind die Momente in willkürlichen Einheiten aufgetragen, auf der Abszissenachse die Temperaturen. Für den gegebenen Kristall übersteigt das elektrische Moment vom 1 cm³ im höchsten Punkte den Grundwert um mehr als um das Zweifache. Es wurde beobachtet, daß die Höhe des Maximums sowie dessen Breite, d. h. das Temperaturintervall, über das sich das Maximum ausstreckt, sich von einem Probestück zum anderen in ziemlich weiten Grenzen verändern. Aus der Kurve der Fig. 2 ist klar zu ersehen, wie die Dicke des Kristalls die Größe des Maximums beeinflußt. Auf der Ordinatenachse ist die Größe des Maximums in Prozenten der Größe des Momentes bei 15° C, auf der Abszissenachse die Dicke des Kristalls in Millimetern aufgetragen. Die Größe des Maximums steigt asymptotisch an, sobald die Dicke des Kristalls unterhalb 2 mm liegt. Die Kurve der Fig. 1 bezieht sich auf einen Kristall von 1,8 mm Dicke. Um dies zu erklären, wurde angenommen, daß das eigentliche Maximum in Wirklichkeit sehr schmal ist, d. h. im Temperaturintervall von 0,03° C liegt. Da aber das gemessene elektrische Moment den Mittelwert der Momente der verschiedenen Kristallschichten darstellt, die infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit nicht gleichzeitig die charakteristische Temperatur annehmen, ist es verständlich, daß die Größe des Maximums von der Dicke des Kristalls abhängt. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde durch folgende Differentialmethode bestätigt: zwei Thermopaare, von denen das eine sich wie üblich

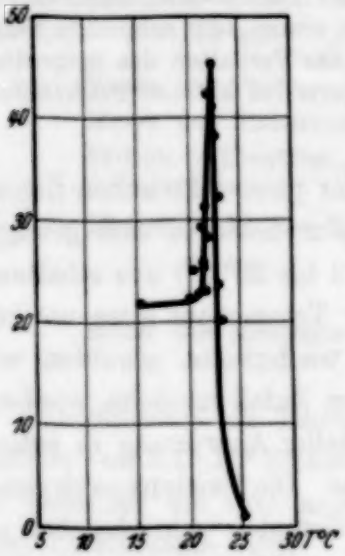


Fig. 1.
Temperaturabhängigkeit des elektrischen Moments bei kleinen Feldstärken.

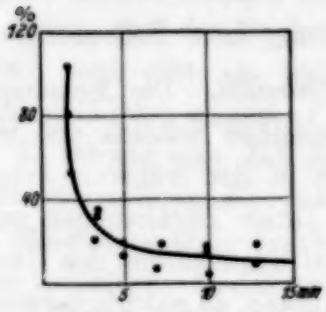


Fig. 2.
Größe des Maximums als Funktion der Dicke.

unter dem Kristall befand und das andere in dessen Mitte eingefügt war, gestatteten die Temperaturdifferenz zu bestimmen, welche, wie sich ergab, in Abhängigkeit von der Dicke des Probestückes bei verschiedenen Temperaturen um 0,01 bis 0,1° schwankt.

Das von uns noch in der vorhergehenden Arbeit beobachtete Minimum in der Abhängigkeitskurve der Sättigungsbelastung von der Temperatur (Fig. 6) führt uns zu der Annahme, daß bei der charakteristischen Temperatur die Bindungen der Dipole lockerer und die letzteren beweglicher werden, was die Zunahme des mittleren elektrischen Moments für 1 cm³ hervorruft. Dieses Moment bei Zimmertemperatur und kleinen Belastungen beträgt nur 0,1 des Momentes bei der Sättigungsbelastung. Wenn unsere Annahme stimmt, so darf bei Sättigungsbelastung (30 kg/cm²), bei welcher schon für Zimmertemperatur alle Dipole sich einstellen, kein Maximum bei der charakteristischen Temperatur beobachtet werden. In der Fig. 8 ist die Abhängigkeitskurve des piezoelektrischen Momentes von der Temperatur für die Belastung von 38 kg/cm² dargestellt. Trotz einer sehr sorgfältigen Untersuchung des Gebietes in der Nähe der charakteristischen Temperatur haben wir dort kein Maximum gefunden.

Fig. 3.
Temperaturabhängigkeit des elektrischen Moments bei großen Feldstärken.

Ganz analoges Verhalten zeigt auch die Dielektrizitätskonstante. Bei kleinen elektrischen Feldern wird ein außerordentlich scharfes Maximum für die charakteristische Temperatur beobachtet, dessen Breite nur 0,03° C beträgt. Das elektrische Moment ist etwa dreimal größer als bei der Temperatur von 15° C, obwohl seine absolute Größe noch immer sehr klein ist, so daß es bei Feldstärken von einigen Volt/cm nur einige Prozente von der Größe des Momentes bei der Sättigung beträgt. Mit Zunahme der Feldstärke nimmt die Höhe des Maximums ab, während die absolute Größe des Momentes mit der Feldstärke steigt. Bei Feldstärken oberhalb 300 Volt/cm, d. h. wenn schon Sättigung auftritt, bleibt das Moment im ganzen Temperaturintervall bis 23° C unverändert und nimmt dann kontinuierlich ab, ohne irgendwelche Zunahme bei der charakteristischen Temperatur zu zeigen, wie dies auch beim Piezoeffekt für große Belastungen der Fall ist. In der Tabelle 1 sind die bei den verschiedenen Belastungen für ein Probestück erhaltenen Momente zusammengestellt.

Die Analogie mit anderen Erscheinungen. Bei kleinen Feldstärken ist das Verhalten der Seignettesalzkristalle in jeder Hinsicht demjenigen der

Tabelle 1.

Belastung	2,3 kg/cm²		31 kg/cm²	
T °C. . .	15	22,5	15	22,5
P cm³ . .	100	171	1020	880

ferromagnetischen Körper ähnlich. Das bei der charakteristischen Temperatur erhaltene Maximum im Verlauf der piezoelektrischen und der Dielektrizitätskonstanten zeigt eine Ähnlichkeit mit der Abhängigkeitskurve des magnetischen Moments von der Temperatur, wie dies von Weiss und Freudenreich[1]) für Eisen und Nickel bei einer Feldstärke von 0,3 Gauß erhalten wurde (Fig. 4). In diesem Falle befindet sich das Maximum im Curiepunkt.

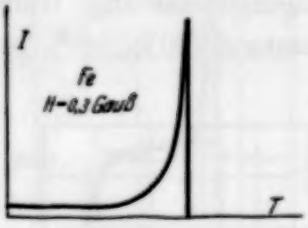


Fig. 4.
Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments nach Weiss und Freudenreich.

Weitere Ähnlichkeiten mit dem Ferromagnetismus wurden im Verlauf der Temperaturkurve der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet. Aus der nach den Beobachtungen von Valasek[2]) gezeichneten Kurve $\lg W = f(T)$ (Fig. 5), wo W der spezifische Widerstand ist, ist bei der charakteristischen Temperatur ein Knick zu sehen, ähnlich, wie er z. B. für Nickel im Curiepunkt auftritt, d. h. bei der charakteristischen Temperatur findet also in Seignettesalz eine Änderung des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes statt. Diese Tatsache weist auch auf eine Abnahme der Viskosität bei der Temperatur des Knickes hin.

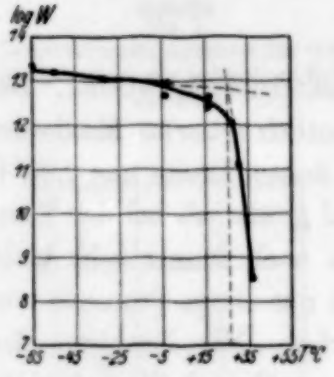


Fig. 5.
Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes nach den Beobachtungen von Valasek.

Ähnliche Knicke der Leitfähigkeitskurven im charakteristischen Punkt sind für Gläser, wie von Schönborn[3]) gezeigt wurde, und für viele andere Stoffe vorhanden. In Gläsern ist, wie aus der Arbeit von Bryson[4]) folgt, der Temperaturgang des Widerstandes dem Temperaturverlauf der Zähigkeit parallel. Bei der Untersuchung der Zähigkeit vieler organischer Verbindungen

[1]) P. Weiss u. J. Freudenreich, Arch. Sc. phys. et nat. **42**, 451, 1916.
[2]) J. Valasek, Phys. Rev. **20**, 653, 1922.
[3]) H. Schönborn, ZS. f. Phys. **22**, 305, 1924.
[4]) F. Bryson, Journ. Soc. Glass. Technol. **11**, 343, 1927.

fanden Tammann und Hesse[1]), daß im Temperaturgange der Viskosität (ebenso wie im Verlaufe des Widerstandes für Seignettesalz), zwei Temperaturgebiete zu unterscheiden sind, und daß in jedem von ihnen die Änderung der Viskosität einem anderen Gesetz folgt. Die charakteristische Temperatur bildet die Grenze zwischen diesen beiden Gebieten. Diese Temperatur ist noch aus dem Grunde interessant, daß bei ihr eine Änderung der spezifischen Wärme und eine sprungartige Änderung des Wärmeausdehnungskoeffizienten eintritt, wie z. B. bei Glycerin[2]) und B_2O_3. Für den letzteren Stoff wurde von Samsoen ein krasser Sprung der Wärmekapazität und eine zehnfache Zunahme des Wärmeausdehnungskoeffizienten beobachtet. Aus der Arbeit von P. P. Kobeko und J. Nelidow[3]) ist bekannt, daß Seignettesalz auch einen Sprung der Wärmekapazität in der Nähe der erwähnten Temperatur aufweist. Der Wärmeausdehnungkoeffizient für Seignettesalz wurde von Valasek[4]) untersucht, leider nur im Temperaturintervall von -10 bis $+20^0$ C, so daß die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, auch beim Seignettesalz denselben Sprung des Wärmeausdehnungskoeffizienten nachzuweisen. Dieser Parallelismus im Verhalten von Gläsern und Seignettesalz führt uns zu dem Schluß, daß auch hier bei der charakteristischen Temperatur eine sprungartige Änderung der Viskosität vorhanden ist. Die von uns für die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsbelastung erhaltene Kurve (Fig. 6) weist offensichtlich ein Minimum bei der charakteristischen Temperatur auf. Ein ähnliches Minimum wurde auch in der Nähe dieser Temperatur von Davies im Verlauf des Youngschen Moduls mit der Temperatur gefunden[5]).

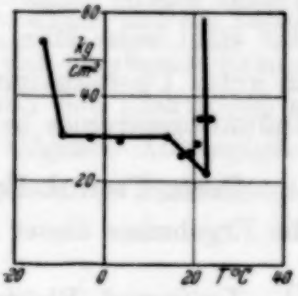


Fig. 6.
Temperaturabhängigkeit der Sättigungsbelastung.

Das Dipolmoment. Aus dem oben Erwähnten ist vollkommen klar, daß die Temperatur $+22{,}5^0$ C für das Seignettesalz eine charakteristische ist. Das Vorhandensein sprungweiser Veränderungen der Wärmekapazität und der Dielektrizitätskonstante führt zu dem Schluß, daß bei dieser Temperatur die Dipole Rotationsbewegungen bekommen. Das dieser Temperatur ent-

---

[1]) D. Simon, Ann. d. Phys. **68**, 278, 1922.
[2]) M. Samsoen, C. R. **181**, 967, 1925; Ann. de phys. **9**, 35, 1928.
[3]) P. Kobeko u. J. Nelidow, Journ. f. theor. u. exper. Phys. **1**, 228, 1931 (russisch).
[4]) l. c.
[5]) R. M. Davies, Nature **120**, 332, 1927. Der Verfasser trägt auf der Ordinatenachse die dem Youngschen Modul umgekehrt proportionale Größe auf.

sprechende Energiequant ist folgendermaßen mit dem Trägheitsmoment des Dipols verknüpft[1]):

$$k\,T = \frac{h^2}{8\,\pi^2\,J}.$$

Aus dieser Gleichung erhalten wir

$$J = 1{,}39 \cdot 10^{-41}\ \mathrm{g \cdot cm^2}.$$

Wenn das Trägheitsmoment bekannt ist, kann man aus der Gleichung

$$J = \frac{m_1\,m_2}{m_1 + m_2}\,r^2$$

den Abstand zwischen den Massen r bestimmen, unter der Bedingung, daß diese Massen bekannt sind. Nehmen wir an, daß im Seignettesalz der Dipol der Carboxylgruppe dargestellt wird, wo der Wasserstoff durch ein Kaliumatom[2]) ersetzt ist, dann wird $m_1 = 39{,}1\ m_H$ und $m_2 = 44\ m_H$, wo $m_H = 1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g die Masse eines Wasserstoffatoms ist. Setzen wir in die vorhergehende Gleichung die Werte für m_1, m_2 und J ein, so erhalten wir $r = 6{,}4 \cdot 10^{-10}$ cm. Da die Carboxylgruppe einwertig ist, nehmen wir an, daß die Ladung des Dipols einem Elektron $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. gleich ist und erhalten das elektrische Moment des Seignettesalzes $m = er = 3 \cdot 10^{-19}$ elst. Einh. in guter Übereinstimmung mit demjenigen Werte, der aus der Größe des Induktionsstromes bei Sättigung ($2{,}7 \cdot 10^{-19}$ elst. Einh.) gefunden wurde.

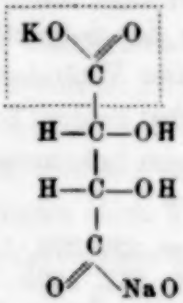
Herrn Prof. J. Frenkel bin ich für viele wertvolle Diskussionen über die Ergebnisse dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Leningrad, Elektro-Physikalisches Institut, April 1932.

---

[1]) P. Debye, Polare Molekeln. S. 171.

[2]) Die Strukturformel des Seignettesalzes ist:



Über die gleichmäßige Verteilung der Beimengungen im Kristalle beim Tempern.

[Vorläufige Mitteilung und Kritik der Quittnerschen[1]) Erwiderung.]

Von **B. Hochberg** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. Mai 1932.)

Es wurden Daten erhalten, die die Annahme der gleichmäßigen Verteilung der Beimengungen beim Tempern der Kristalle durch die Bildung der Raumladung beim Durchgang eines elektrischen Stromes bestätigen. Es wird das Unbefriedigende der Quittnerschen Erwiderungen betreffs der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Feldstärke gezeigt.

In den vorhergehenden Arbeiten[2]) über die Untersuchung der Hochspannungspolarisation an Salpeterkristallen wurde gezeigt, daß die Bildung einer entgegengesetzten EMK der Polarisation mit der Anwesenheit von Beimengungen im Kristall verbunden ist. Aus der Annahme, daß die Dichte der ausgebildeten Raumladung ihrer Größe nach für den gegebenen Kristall konstant bleibt und daß der Kristall gleichmäßig von den Elektroden an mit elektrischen Ladungen erfüllt wird, wurde die folgende Abhängigkeit zwischen der EMK der Polarisation P und der angehäuften Elektrizitätsmenge Q erhalten.

$$Q^2 = \frac{\varepsilon \varrho}{4\pi} P, \tag{1}$$

wo ϱ die Dichte der Raumladung und ε die Dielektrizitätskonstante ist.

Wie schon in diesen Arbeiten erwähnt wurde, konnte man nur von einer annähernden Übereinstimmung der experimentellen Resultate mit der angeführten Formel sprechen, wobei die Abweichungen außerhalb der Meßfehler lagen. Bei der Gegenüberstellung der Bildung einer Raumladung und der Anwesenheit von Beimengungen kann man mit einer genügenden Wahrscheinlichkeit behaupten, daß die Ungleichmäßigkeit der sich ausbildenden Raumladung[3]) mit der ungleichmäßigen Verteilung von Beimengungen im Kristall verknüpft ist.

---

[1]) F. Quittner, ZS. f. Phys. **74**, 344, 1932.

[2]) B. Hochberg u. V. Joffé, ZS. f. Phys. **66**, 172, 1930; Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 237, 1932.

[3]) Die aus der Diskrepanz der experimentellen Daten von der Formel (1) folgt.

Bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit in Steinsalzkristallen[1]) bin ich zu dem Schluß gekommen, daß das andauernde Tempern zu einer gleichmäßigen Verteilung der Beimischungen führt. Ähnliche Resultate konnte man auch für Salpeterkristalle erwarten, wo die Prüfung dieser Annahme ein besonderes Interesse darstellt, da die hier sich ausbildende Raumladung unmittelbar über die Verteilung der Beimengungen zu urteilen gestattet.

Die Methode der Messung blieb im allgemeinen dieselbe, wie in den vorhergehenden Arbeiten und nur zwecks Erhöhung der Genauigkeit wurde die photographische Registrierung des elektrischen Stromes angewendet, dessen zeitlicher Verlauf die Größen P und Q bestimmt. Die Untersuchungen wurden mit Salpeterkristallen durchgeführt, die durch die Kristallisation einer Schmelze in einer Platinschale hergestellt wurden. Es wurden sowohl die unmittelbar aus der gemeinsam kristallisierten Masse genommenen Kristalle, als auch die dauernd (mehrere Stunden) getemperten, bei der Temperatur 250° C untersucht.

In Fig. 1 sind Resultate des auf diese Weise bearbeiteten Kristalls dargestellt. Die Kurve I entspricht dem unmittelbar aus der kristallisierten Masse genommenen Kristall und die Gerade 2 demselben Probestück nach dem Tempern[2]).

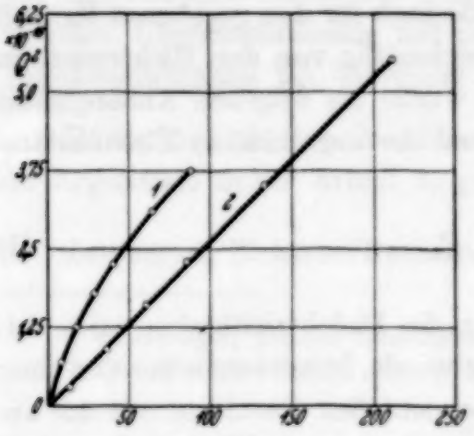


Fig. 1.

Die durch den Koordinatenanfangspunkt hindurchgehende Gerade 2 zeigt, wie gut die Gleichung $Q^2 = AP$, die der gleichnamigen Verteilung einer Raumladung entspricht, bei gleichmäßiger Verteilung der Verunreinigungen befriedigt wird.

Auf den ersten Blick scheint dieser Einfluß des Temperns auf die Kristalle, die sich schon während ihrer Herstellung dauernd auf hoher Temperatur befanden, sehr sonderbar zu sein. Der Widerspruch ist aber ein scheinbarer, wenn man berücksichtigt, daß die Kristallisation in einer Platinschale ausgeführt wurde, d. h. unter solchen Bedingungen, daß die Diffusion des Platins in die Salpetermasse stattfindet und die den Wänden

---

[1]) B. Hochberg, ZS. f. Phys. **70**, 635, 1931.

[2]) Für die Kurve 1 sind auf der Ordinatenachse die um das Zehnfache vergrößerten Werte von Q^2 eingetragen.

näheren Schichten stärker verunreinigt sind. Die Diffusion des Platins in Salpetersäure folgt mit genügender Deutlichkeit aus den Versuchen über das Tempern der Salpeterkristalle mit angelegten Platinelektroden, wonach die Zunahme einer Raumladung beobachtet wurde[1]). Die Diffusion des Platins in Salz, die bei der Herstellung aus der Schmelze in einer Platinschale stattfindet, folgt aus den Versuchen von A. Edner[2]), der in ihnen Spuren von Platinsol nachgewiesen hat.

Ein andauerndes Tempern eines freien (elektrodenlosen) Kristalls führt schließlich zu gleichmäßiger Verteilung der Verunreinigungen, was mit genügender Deutlichkeit aus den in Fig. 1 angegebenen Daten folgt.

Eingehendere Angaben und auch der Zusammenhang zwischen der Raumladung und der Menge der Verunreinigungen werden bald in der „Physikalischen Zeitschrift der Sowjetunion" veröffentlicht werden.

Die Annahme über die gleichmäßige Verteilung von Beimengungen beim Tempern des Kristalls, die von mir zur Erklärung des Einflusses des Temperns auf die Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ von der Feldstärke E in NaCl-Kristallen[3]) ausgesprochen wurde, wurde auch für $NaNO_3$ bestätigt. Dies ermöglicht die Quittnersche[4]) Erwiderung in seiner Arbeit „Zur Frage nach der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Feldstärke in Steinsalzkristallen [Entgegnung auf die gleichnamige Arbeit von B. Hochberg[3])"] mit größerer Bestimmtheit zu betrachten. Zunächst möchte ich aber die von mir für Steinsalzkristalle erhaltenen Resultate in Erinnerung bringen.

1. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der natürlichen Kristalle und Steinsalzkristalle von der Feldstärke E ändert sich nach dem Tempern derart, daß man in den andauernd getemperten Kristallen σ von E für unabhängig in den Intervallen des elektrischen Feldes halten kann, wo die Leitfähigkeit der nicht getemperten Kristalle sich um über das Zehnfache ändert.

2. Die Leitfähigkeit der aus dem Schmelzfluß hergestellten Kristalle in Intervallen des elektrischen Feldes von 0 bis 13 kV/cm ist von der Feldstärke unabhängig. Für natürliche Kristalle wird bei der gleichen Änderung von E die Zunahme von σ um das Zweifache beobachtet. Die aus der Lösung

---

[1]) B. Hochberg u. V. Joffé, ZS. f. Phys. **66**, 172, 1930; Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 237, 1932.

[2]) A. Edner, ZS. f. Phys. **73**, 623, 1932.

[3]) B. Hochberg, ZS. f. Phys. **70**, 635, 1932.

[4]) F. Quittner, ebenda **74**, 344, 1932.

hergestellten Kristalle zeigen eine beträchtlich kleinere Abhängigkeit des Wertes σ von E als natürliche Kristalle, diese Abhängigkeit verschwindet ebenfalls nach dem Tempern.

3. Die Abhängigkeit der Größe σ von E in den nichtgetemperten Kristallen und den Einfluß des Temperns habe ich durch die unregelmäßige Verteilung der Beimengungen in natürlichen Kristallen (lokale Verunreinigungen) erklärt, die zu den lokalen Überspannungen und zu Stoßionisation führen, d. h. zur Erhöhung der Leitfähigkeit. Nach dem Tempern verteilen sich die Beimengungen infolge der auftretenden Diffusion gleichmäßig und die erwähnte Erscheinung verschwindet.

Die Hauptentgegnungen von Quittner können folgendermaßen formuliert werden:

1. Getemperte natürliche Kristalle haben eine bedeutend größere Leitfähigkeit als die nichtgetemperten (bei denselben Temperaturen) und Kristalle mit größerem σ zeigen eine kleinere Abhängigkeit vom elektrischen Felde.

2. Meine Messungen der getemperten und auch der aus dem Schmelzfluß hergestellten Kristalle bezogen sich auf hohe Temperaturen, wo die Leitfähigkeit groß ist. Folglich sollte man nach Quittners Meinung die Messungen bei tiefen Temperaturen ausführen und Kristalle nicht bei denselben Temperaturen vergleichen, sondern bei gleichen Leitfähigkeiten.

3. Die Messungen der aus dem Schmelzfluß hergestellten Kristalle wurden in einem zu kleinen Intervall des elektrischen Feldes ausgeführt, so daß von einer Konstanz der Leitfähigkeit nicht gesprochen werden kann.

Das Unbefriedigende der ersten Erwiderung wird nach der Betrachtung der quantitativen Resultate ganz offenbar. Der Wert der Leitfähigkeit eines getemperten Kristalles[1]) beträgt bei 104° C für $E = 8\,\mathrm{kV/cm}$ $\sigma = 2 \cdot 10^{-12}\,\Omega^{-1}$ und für $E = 120\,\mathrm{kV/cm}$ $\sigma = 3{,}3 \cdot 10^{-12}\,\Omega^{-1}$ (die Zunahme des Wertes σ um 65%). Derselbe, aber noch nicht getemperte Kristall ergibt bei $t = 190°$ C für $E = 8\,\mathrm{kV/cm}$ $\sigma = 13{,}5 \cdot 10^{-12}$ und für $E = 120\,\mathrm{kV/cm}$ $\sigma = 350 \cdot 10^{12}$ (Zunahme von σ um 2500%).

Aus den angeführten Daten sehen wir, daß ein Kristall mit großem σ (nichtgetemperter Kristall) eine unvergleichbar größere Abhängigkeit des Wertes σ von E hat, als ein Kristall mit kleinerer Leitfähigkeit (dessen Leitfähigkeit bei $E = 8\,\mathrm{kV/cm}$ 6,7 mal kleiner ist).

---

[1]) Vgl. ZS. f. Phys. **70**, 635, 1931, Tabelle 1 sowie Fig. 3.

Daß die zweite Erwiderung nicht zutrifft, ist auch klar. Nimmt man den Wert von σ als ein Kriterium an, so sieht man, daß die getemperten Kristalle bei kleineren Werten von σ (d. h. bei beträchtlich tiefen Temperaturen) doch eine kleinere Abhängigkeit vom Felde haben, als die nichtgetemperten. Unverständlich, warum Quittner für den Vergleich der Kristalle als Ausgangskriterium die Größe des Leitvermögens wählt, eine Größe, die seiner Meinung nach für die Dielektrika nicht charakteristisch ist und überhaupt keinen Sinn hat.

Die dritte Entgegnung (kleines Änderungsintervall E für die aus dem Schmelzfluß hergestellten Kristalle) kann übergangen werden; es sei nur betont, daß hier die Hauptrolle nicht der „idealen" Konstanz der Leitfähigkeit zukommt, sondern dem Vergleich der Abhängigkeit σ von E für getemperte und nichtgetemperte Kristalle, was darauf hinweist, daß die Leitfähigkeit zu einer konstanten, vom elektrischen Felde unabhängigen Größe hinstrebt[1]). Das Herstellen eines Kristalls mit einer konstanten Leitfähigkeit in großen Änderungsintervallen stößt auf große Schwierigkeiten. Es genügt aber schon die Tatsache, daß es gelang, durch dauerndes Glühen eines natürlichen Kristalls eine Leitfähigkeit zu erreichen, die sich nur um 10% bei der Änderung des Wertes E von 2 bis 100 kV/cm änderte, während im Falle eines nichtgetemperten Kristalls diese sich um mehrere tausend Prozent ändert.

Quittner und Smekal nehmen die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes nur für ein ideales Kristallgitter an, wo die Leitfähigkeit allein durch Gitterionen bedingt ist[2]). Wenden wir aber diese Anschauung beim Einfluß des Temperns auf die Abhängigkeit σ von E an, so stoßen wir sofort auf innere Widersprüche. Getemperte Kristalle, die eine größere Leitfähigkeit aufweisen, erscheinen von diesem Standpunkt aus weniger ideal (wegen einer größeren Anzahl von Lockerstellen), zu gleicher Zeit ist aber für diese weniger idealen Kristalle die Abweichung vom Ohmschen Gesetz beträchtlich kleiner als für die nicht getemperten (vollkommeneren).

Es hat keinen Sinn, hier nochmals alle Widersprüche aufzuzählen, die aus der Annahme über die Leitfähigkeit der Gitter und Lockerionen[3]) folgen, der Quittner sich offenbar anschließt, wenn er über die Leitfähigkeit des „idealen" Gitters (Gitterionen) und der Leitfähigkeit des weniger idealen (Lockerionen) spricht.

---

[1]) Innerhalb der Meßfehler konstant.
[2]) Und nicht durch Lockerionen.
[3]) A. Joffé, ZS. f. Phys. **62**, 730, 1930.

Das Ohmsche Gesetz (σ = const) gilt tatsächlich für die nicht idelaen (chemischen) Kristalle beim Fehlen lokaler Verunreinigungen.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß sich in getemperten $NaNO_3$-Kristallen beim Stromdurchgang eine Raumladung von konstanter Dichte ausbildet. Da schon früher gezeigt wurde, daß die Raumladung durch die Konzentration der Verunreinigungen bestimmt wird, so kommen wir zu dem Schluß, daß das Tempern zu einer gleichmäßigen Verteilung der Beimengungen führt.

2. Es werden die Quittnerschen Entgegnungen zu meiner Behauptung diskutiert, daß die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz durch eine unregelmäßige Verteilung der Beimengungen hervorgerufen ist. Dabei wird das völlig Unbefriedigende der Quittnerschen Erwiderungen besprochen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut, Mai 1932.

Versuche an unter Einwirkung von elektrischen Wechselfeldern schwingenden Flüssigkeiten.

Von **B. Claus** in Halle.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juni 1932.)

In einem Kondensator, dessen eine Belegung eine Flüssigkeit bildet, zeigt sich bei Behandlung mit elektrischer Hochfrequenz, daß diese Flüssigkeit stark erhitzt wird. Die zeitliche Erwärmung verschiedener Flüssigkeiten wird unter gleichen Bedingungen festgestellt und die Frequenzabhängigkeit dieser Erwärmung untersucht. Es zeigt sich, daß besonders bei Quecksilber die Erwärmung stark abnimmt, wenn die Flüssigkeit in ihrer mechanischen Schwingungsfähigkeit behindert wird. Versuche mit 50 Perioden Wechselspannung ergeben, daß auf der Flüssigkeitsoberfläche Kapillarwellen zu beobachten sind. Diese Kapillarwellen sind auch bei Frequenzen von mehreren Kilohertz unter dem Mikroskop noch deutlich feststellbar. Bis zur Grenze der Hörbarkeit ist das Vorhandensein der Schwingungen durch ihre akustischen Äußerungen nachweisbar. Desgleichen sind sie durch optische Erscheinungen, die dann auftreten, wenn die Oberfläche mit Licht bestrahlt wird, zu erkennen. An und jenseits der Grenze der Hörbarkeit sind sie durch ähnliche Äußerungen nachweisbar, wie sie der Piezooszillator innerhalb dieser Frequenzen hervorruft. Bei Frequenzen von mehreren 100 Kilohertz äußern sie sich durch die starken Erwärmungserscheinungen. Das Entstehen der Schwingungen wird auf Elektrokapillarwirkungen und elektrostatische Kräfte, die am Meniskusrande angreifen, zurückgeführt. Schließlich werden weitere Verwendungsmöglichkeiten der Erscheinungen besprochen.

Verschiedentlich wurde die Beobachtung gemacht, daß Flüssigkeiten und auch feste, nicht völlig starre Körper, sofern diese in das Hochfrequenzfeld eines Ultrakurzwellensenders gebracht wurden, sich stark erwärmen[1]). In der vorliegenden Arbeit sollen Versuche beschrieben werden, die zeigen, daß auch schon bei niedrigen Frequenzen unter besonderen Umständen eine sehr starke Erhitzung von Flüssigkeiten z. B. bis zum Siedepunkt des Quecksilbers und eine Reihe weiterer Erscheinungen auftreten, die durch die Existenz von hochfrequenten mechanischen Schwingungen im Innern und besonders auch an der Oberfläche der Flüssigkeiten erklärt werden können.

Bei den Versuchen wurde ein Sender mit einer Leistung von etwa 25 Watt benutzt. Die Einrichtung, mit der die Flüssigkeiten untersucht wurden, ist in Fig. 1 wiedergegeben. Sie besteht im wesentlichen aus einem Kondensator, der parallel zum Drehkondensator des Schwingkreises liegt.

[1]) A. Esau u. E. Busse, ZS. f. Hochfr.-Techn. **35**, 9, 1930; J. Pätzold, ebenda **36**, 85, 1930; J. Pätzold, ZS. f. techn. Phys. **13**, 312, 1932.

Ein Glasgefäß A mit einer Wandstärke von 0,2 mm, das zum Teil auf der äußeren Seite mit einer Stanniolbelegung B versehen ist, enthält im Innern die zu untersuchende Flüssigkeit C, die gleichzeitig als innere Kondensatorbelegung fungiert. Die Versuche wurden im wesentlichen mit Quecksilber und Wasser ausgeführt. Vorversuche mit Quecksilber zeigten, daß sofort nach Einschalten des Senders das Quecksilber in wenigen Minuten bis zum Siedepunkt sich erhitzte. Diese Wärmeerscheinungen wurden zunächst systematisch durchgemessen, und zwar war dabei der Gang der Untersuchung folgender: In das Glasgefäß wurden 3 cm³ Quecksilber gebracht. Daraufhin wurden die zeitlichen Erwärmungskurven bei verschiedenen Frequenzen aufgenommen. Fig. 2 zeigt eine solche Kurvenschar. Die hochfrequente Wechselspannung zwischen dem Quecksilber und der äußeren Kondensatorbelegung wurde bei allen Untersuchungen konstant gehalten. Sie betrug 400 Volt.

Fig. 1.

Die Kurven zeigen, daß die Erwärmung um so stärker erfolgt, je kürzer die Wellenlänge ist, so daß z. B. bei einer Wellenlänge von 5000 m eine Temperatur von 50° nach 115 Sekunden, bei einer Wellenlänge von

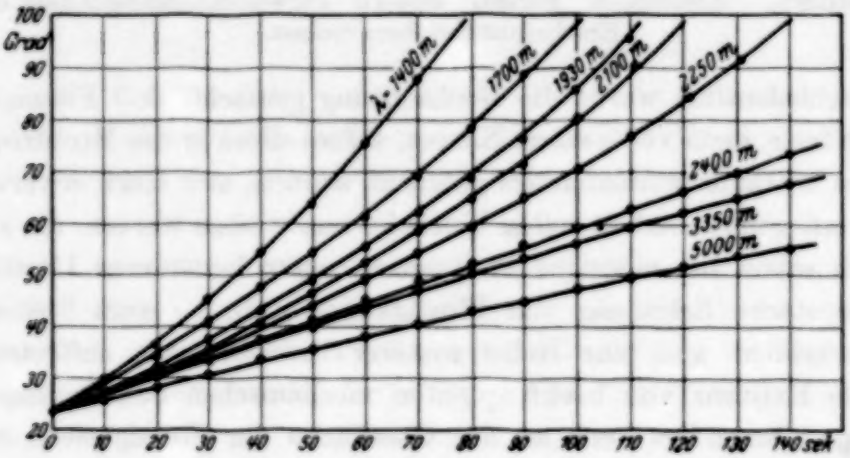


Fig. 2.

2100 m bei der gleichen Quecksilbermenge nach 56 Sekunden und bei einer Wellenlänge von 1400 m dieselbe Temperatur bereits nach 35 Sekunden erreicht ist.

In Fig. 3 ist eine Zusammenstellung der Erwärmungskurven verschiedener Stoffe bei derselben Frequenz, nämlich 300 Kilohertz, derselben Wechselspannung (300 Volt) und derselben Stoffmenge 3 cm³ wieder-

gegeben. Die Substanzen sind destilliertes Wasser, Leitungswasser, Quecksilber, Benzin, Salzsäure und Paraffinöl.

Das Neue, das die Meßergebnisse zeigen, ist folgendes: Schon bei relativ niedrigen Frequenzen tritt eine starke Erwärmung von Flüssigkeiten auf, die besonders bei Quecksilber sehr stark ist, wenn die Flüssigkeit derart in einem Kondensator angeordnet ist, daß sie gleichzeitig als die eine Kondensatorbelegung fungiert.

Die nächstliegende Erklärung dieser Erwärmungserscheinungen würden die dielektrischen Verluste bieten. Allerdings kann allein diese Ursache, besonders bei der starken Erwärmung von Quecksilber, bei der auch keine Widerstandserhitzung vorliegt, nicht ausschlaggebend sein. In diesem Falle könnten die Verluste nur zwischen den Kondensatorbelegungen, also in der Glaszwischenwand eine Erwärmung hervorrufen, die dann gegebenenfalls ihre Wärme durch Wärmeleitung auf die Flüssigkeiten übertragen würde.

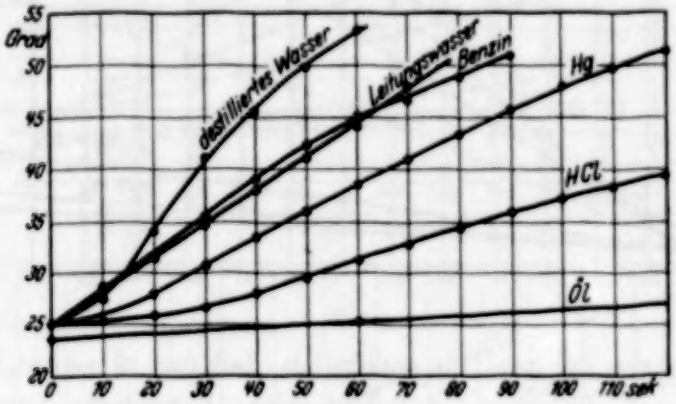


Fig. 3.

Daß dem aber nicht so ist, zeigt ein einfaches Experiment. Bringt man ins Innere des Glasgefäßes an Stelle des Quecksilbers einen starren Metallkörper, so zeigt dieser, auch bei langer Behandlung, nicht die geringste Erwärmung. Das zeigt noch besser ein weiteres Experiment. Bringt man das Quecksilber auf niedere Temperaturen, z. B. durch ein Kohlensäure-Acetongemisch auf -80^0, so daß es erstarrt ist (am besten läßt sich dies dadurch erreichen, daß man die Kondensatorschale auf die Oberfläche dieser Kältemischung aufsetzt), so zeigt sich ebenfalls am starren Quecksilber nicht die geringste Erwärmung. Es bleibt somit nur noch eine Erklärung übrig, nämlich mechanische Schwingungen im Innern bzw. an der Oberfläche der Flüssigkeit.

Für diese Erklärung spricht schon die Tatsache, daß die Erwärmung eben nur bei Flüssigkeiten auftritt, an festen Körpern nur dann, wenn

diese nicht als praktisch starr, sondern relativ leicht deformierbar gelten können, wenn also die Substanz ein schwingungsfähiges Gebilde darstellt.

Sind Oberflächenschwingungen bei der Erwärmung der Flüssigkeiten von wesentlicher Bedeutung, so dürfen sich, wenn die Oberfläche an der Schwingungsfähigkeit behindert ist, unter denselben Bedingungen nur schwache Temperaturerhöhungen zeigen. Zu diesem Zwecke wurde auf die Oberfläche des Quecksilbers eine dünne Zelluloidschicht gebracht, so daß diese, sobald sie völlig erstarrt war, das Quecksilber fest einschloß. Die unter diesen Umständen an der Substanz aufgenommenen Erwärmungskurven bei verschiedenen Frequenzen sind in Fig. 4 dargestellt.

Dabei stellen die gestrichelten Kurven Aufnahmen ohne, die ausgezogenen mit Zelluloidbedeckung dar. Es wurden wieder 3 cm^3 Quecksilber bei einer hochfrequenten Wechselspannung von 400 Volt behandelt.

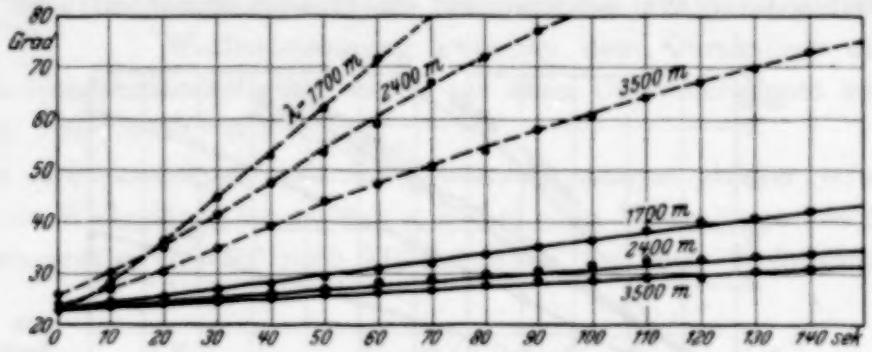


Fig. 4.

Aus den Kurven ist deutlich ersichtlich, daß das in seiner Schwingungsfähigkeit durch die dünne Zelluloidschicht behinderte Quecksilber sich bedeutend langsamer als das mit freier Oberfläche erwärmt. Bei allen Frequenzen zeigt sich deutlich derselbe Effekt.

Zur Überprüfung dieses Resultats wurde eine weitere Versuchsreihe aufgenommen. Auf die Quecksilberoberfläche wurde eine dünne Wasserglasschicht aufgegossen und darauf zunächst, bevor das Wasserglas erstarrt war, die zeitliche Erwärmung bei verschiedenen Frequenzen festgestellt.

Die ausgezogenen Kurven (Fig. 5) geben die Ergebnisse wieder. Nach völliger Erstarrung der Wasserglasschicht wurden unter den gleichen Versuchsbedingungen die Messungen wiederholt. Sie ergaben die ebenfalls in Fig. 5 gestrichelt gezeichneten Kurven.

Schließlich deutet noch eine weitere Beobachtung auf die vorstehende Erklärung hin. Nimmt man eine zeitliche Erwärmungskurve von chemisch reinem Quecksilber auf und wiederholt man die Aufnahme, nachdem das Quecksilber durch geringe Mengen Woodmetall verunreinigt ist, so daß

sich eine dünne Metallhaut auf der Oberfläche ausbildet, so findet unter denselben Bedingungen eine geringere Erwärmung des Quecksilbers statt.

Auch Versuche mit Wasser zeigten ähnliche Resultate. In Fig. 6 sind z. B. zwei Messungen dargestellt, die an Wasser mit freier und mit einer dünnen Paraffinschicht bedeckter Oberfläche angestellt wurden. Wenn auch im letzteren Falle nicht derartig große Unterschiede wie bei Quecksilber zu beobachten waren, so zeigen die Kurvendifferenzen doch,

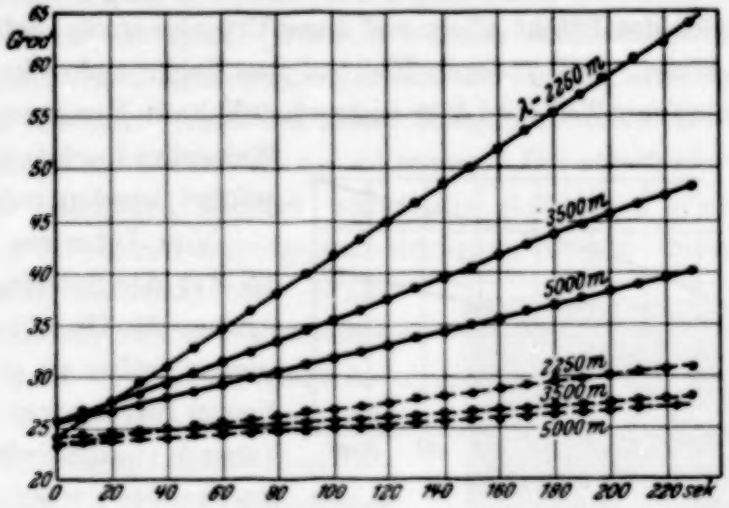


Fig. 5.

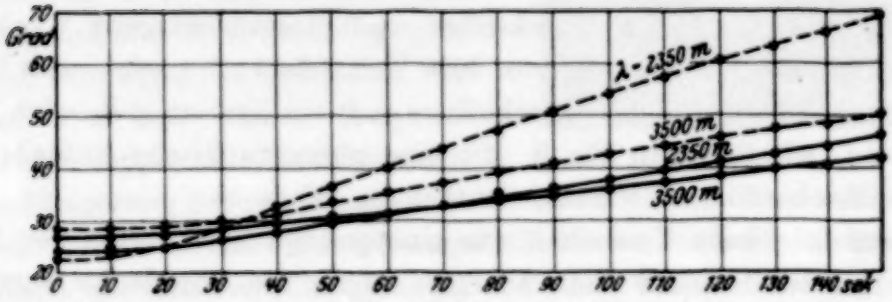


Fig. 6.

daß die Erwärmung bis zu einem gewissen Maße von der Schwingungsfähigkeit der Oberfläche abhängig ist. Schließlich wurde ein weiterer Versuch zur Bestätigung dieser Annahme angestellt.

Bleibt bei zwei Messungen das Volumen der Flüssigkeit konstant, wird aber die Oberfläche verändert, so muß bei größerer Oberfläche eine stärkere Erwärmung erfolgen. Der Versuch zeigte das erwartete Resultat. In Fig. 7 sind zwei Meßresultate wiedergegeben, die dadurch gewonnen wurden, daß die Flüssigkeit sich in einem Reagenzglas befand, dessen Boden mit einer Stanniolbelegung versehen war. Die untere Kurve gibt die zeitliche Erwärmung des Quecksilbers wieder bei einer Frequenz von

10^5 Hertz und einer Spannung von 500 Volt zwischen Quecksilber und Belegung. Die obere Kurve gibt die Erwärmung unter den gleichen elektrischen Bedingungen wieder, jedoch mit dem Unterschied, daß das Reagenzglas geneigt aufgestellt war, so daß die freie Oberfläche größer war. Die Kurven zeigen deutlich, daß im letzteren Falle eine stärkere Erwärmung erfolgte.

Aus den Versuchen geht also mit Deutlichkeit hervor, daß hochfrequente mechanische Schwingungen in der Flüssigkeit und besonders an der Oberfläche im wesentlichen den Erwärmungseffekt bedingen. Besonders beim Quecksilber wird der Effekt allein auf diese Ursache zurückgeführt werden müssen. Bei Wasser und anderen Elektrolyten liegen sicher kompliziertere Verhältnisse vor, zum Teil wird hier wahrscheinlich die Erwärmung auch auf Widerstandserhitzung zurückgeführt werden müssen.

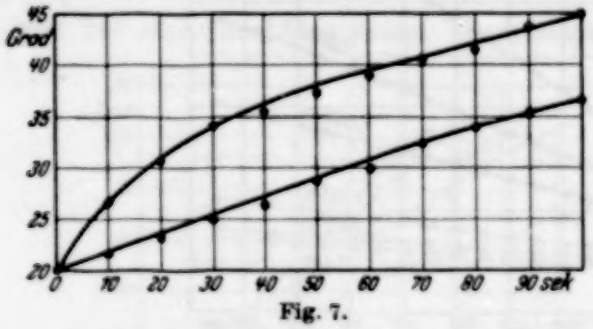


Fig. 7.

Von Interesse ist es nun, die Art der Schwingungen, besonders die Oberflächenschwingungen näher zu erkennen. Zu diesem Zwecke wurde folgender Versuch angestellt. Etwas Quecksilber wurde in eine Glasschale gebracht, die auf der Rückwand mit einer Stanniolbelegung versehen war. Zwischen Quecksilber und Stanniolbelegung wurde eine 50periodige Wechselspannung von 2000 Volt gelegt. Es zeigte sich hierbei, daß auf der Oberfläche des Quecksilbers sich ein System stehender Wellen ausbildete, wie dieses in Fig. 8, die eine photographische Aufnahme der Quecksilberoberfläche darstellt, deutlich zu sehen ist.

Auch bei diesen Versuchen war eine geringe Erwärmung des Quecksilbers festzustellen, die dann ausblieb, wenn die Oberfläche durch eine Paraffinschicht am Schwingen behindert wurde. Die Erscheinung dieser Oberflächenschwingungen hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der von Katalinić näher untersuchten. Es zeigen sich auch dort auf der Oberfläche des Quecksilbers Wellenerscheinungen, wenn dieses auf einer Schieferplatte liegt und wenn die Schieferplatte einerseits und der Quecksilbertropfen andererseits mit den Polen einer 50periodigen Wechselstromquelle verbunden sind. Als Erklärung hierfür wurde der Johnson-Rahbek-Effekt angeführt[1]). Dieser Effekt kann im vorliegenden Falle, da er nur an Halb-

[1]) H. Schultze, Elektrot. ZS. **28**, 557, 1907; M. Katalinić, ZS. f. Phys. **67**, 533, 1931; **72**, 132, 1931; Phys. Ber. **12**, 2403, 1931; ZS. f. techn. Phys. **13**, 239, 1932.

leitern zu beobachten ist, natürlich zur Erklärung nicht herangezogen werden. Später wird noch gezeigt werden, daß die Ursachen für das Zustandekommen der Oberflächenwellen im vorliegenden Falle zum Teil auf kapillarelektrische Erscheinungen zurückgeführt werden müssen, zum Teil aber auch auf elektrostatische Kräfte, die am Meniskus angreifen.

Es erschien zunächst zweckmäßig, den Kapillarwelleneffekt von 50 Perioden aufwärts bis zu den Frequenzen, bei denen die Wärmemessungen vorgenommen wurden, in ihren Äußerungen durch kontinuierliche Änderung der Frequenz zu verfolgen. Deshalb wurden zunächst noch Versuche bei einer Frequenz von 2 Kilohertz angestellt, die einer Mittelfrequenzmaschine entnommen wurden. Auch bei dieser Frequenz waren die Kapillarwellen unter der Lupe noch deutlich zu erkennen. Bei streifender Inzidenz des einfallenden parallelen Lichtes waren die stehenden Wellen, besonders auch an den farbigen Beugungserscheinungen, die sich dann an der Oberfläche zeigten, wahrnehmbar. Während der Abstand zweier Wellenberge bei 50 Perioden etwa 3 bis 4 mm betrug, war er bei 2000 Perioden, wie unter dem Mikroskop festzustellen war, nur noch etwa 0,2 mm. Bei niedrigen Frequenzen, z. B. bei 50 und auch bei 2000 und über 2000 Perioden, geht von der schwingenden Oberfläche ein starker Ton aus, dessen Frequenz gleich der doppelten elektrischen ist. Durch Steigerung der Frequenz kann somit das Vorhandensein der Schwingungen bis zur Grenze der Ohrempfindlichkeit deutlich verfolgt werden.

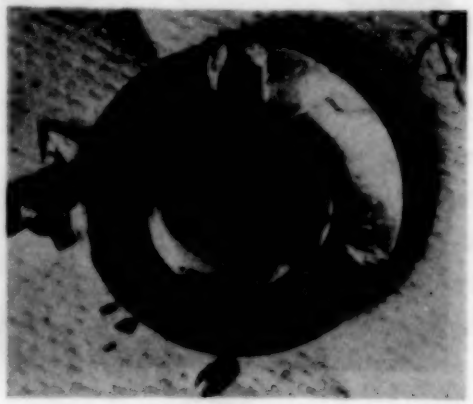


Fig. 8.

Auch bei anderen Flüssigkeiten, z. B. bei Wasser, sind die Kapillarwellen, z. B. bei einer Frequenz von 50 Perioden, deutlich zu erkennen. Sowohl die akustischen als auch die optischen Erscheinungen sind, wenn auch nicht so ausgeprägt wie beim Quecksilber, vorhanden.

Blickt man senkrecht auf die Quecksilberoberfläche, die z. B. mit 5 Kilohertz zu Schwingungen erregt wird, so sieht man, daß die völlig saubere Oberfläche, die in nicht erregtem Zustande klar spiegelt, sobald die hochfrequente Wechselspannung angelegt wird, ihren spiegelnden Charakter völlig verliert und das Licht diffus reflektiert, also mattiert erscheint.

Indirekt sind die Schwingungen auch bei den Frequenzen, die jenseits der Hörbarkeit liegen, nachweisbar durch folgende Effekte, die sie hervor-

rufen. Bringt man auf die mit etwa 15 bis 20 Kilohertz angeregte Quecksilberoberfläche eine durch Staubkörnchen verunreinigte dünne Flüssigkeitsschicht, so werden diese Verunreinigungen beim Einschalten des Senders in der Flüssigkeit umhergeschleudert und führen bei starker Senderenergie zuckende Bewegungen aus. Wird das Quecksilber selbst verunreinigt und darüber Alkohol oder Äther gegossen, so stößt beim Einschalten des Senders das Quecksilber diese Verunreinigungen ab, so daß sich eine dicke Wolke der Stoffe über der Quecksilberoberfläche im Alkohol ausbildet.

Fig. 9 stellt eine photographische Aufnahme dieser Beobachtung dar, in der die dunkle Wolke der Fremdstoffe deutlich zu erkennen ist.

Schließlich sei noch eine Erscheinung erwähnt, die an fast allen untersuchten Flüssigkeiten auch an Wasser sehr deutlich zu beobachten war.

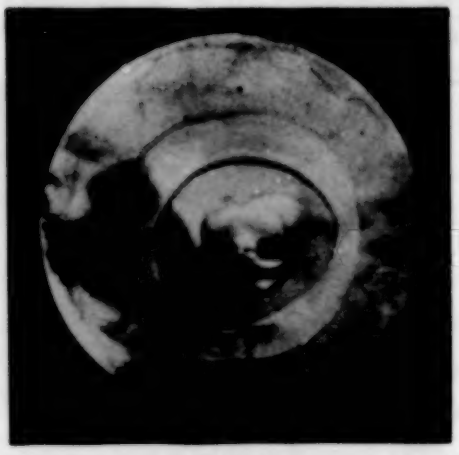


Fig. 9.

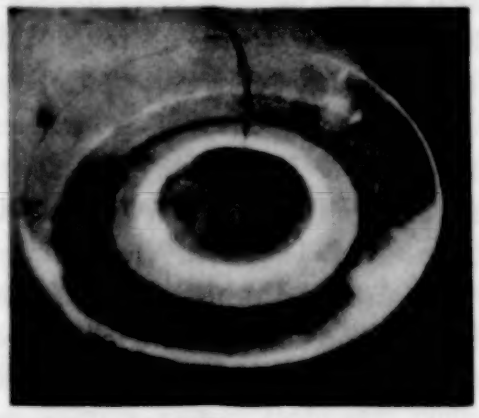


Fig. 10.

Schon weit unterhalb des Verdampfungspunktes, bei Wasser z. B. schon bei 50°, steigen von der Oberfläche Wolken von Wasserdampf auf.

Die Erklärung hierfür ist vielleicht folgende: Da bei den Kapillarschwingungen die Bewegung der Teilchen senkrecht zur Oberfläche erfolgt, haben die Schwingungen der Moleküle an der Oberfläche beim durch Hochfrequenz erregten Wasser nicht dieselbe statistische Richtungsverteilung wie die Oberflächenmoleküle beim durch die Bunsenflamme erhitzten Wasser. Bei dieser ist keine Richtung bevorzugt, beim durch Hochfrequenz erhitzten ist eine Richtungsbevorzugung senkrecht zur Oberfläche vorhanden, das bedeutet aber, daß schon bei niedrigerer Temperatur im letzten Falle mehr Teilchen aus der Oberfläche austreten können als bei gewöhnlicher Erwärmung.

Über die Entstehung der Kapillarwellen bei Anlegung von Wechselspannungen an Flüssigkeiten, besonders an gut leitende, kann man vielleicht

folgende zwei Ursachen anführen. Das System Belegung—Dielektrikum—Flüssigkeit stellt einen Kondensator dar. Die Aufladung der Flüssigkeiten bei der Spannung V beträgt also, da sie die eine Kondensatorbelegung darstellt, $Q = \frac{\varepsilon F V}{8 \pi d}$. Die Ladungsdichte der Flüssigkeitsoberfläche gegenüber der Belegung ist also gleich $\frac{\varepsilon V}{8 \pi d}$. Sie beträgt in vorliegenden Fällen, bei denen die Werte folgende Größen hatten: $\varepsilon = 7$, $V = 400$ Volt und $d = 0{,}02$ cm, etwa $5 \cdot 10^3$ Volt · cm. Die gesamte Aufladung betrug bei $F = 10\,\text{cm}^2 = 5 \cdot 10^4$ Volt · cm. Durch die wechselnde Auf- und Entladung der Oberfläche tritt eine im Rhythmus der angelegten Frequenz erfolgende Änderung der Oberflächenspannung und damit eine Verbreiterung und Zusammenziehung der Oberfläche ein. Diese rhythmische Bewegung bedingt aber die Entstehung von Kapillarwellen, die dann z. B. bei kreisförmig begrenzter Flüssigkeitsoberfläche sich zu kreisförmigen stehenden Wellen ausbilden und somit die ganze Flüssigkeitsoberfläche zum Schwingen veranlassen. Wenn die hierdurch bedingten Bewegungen der Quecksilberoberfläche auch nur sehr klein sein können, so spricht dies doch nicht gegen diese Erklärung, haben doch auch die Schwingungsamplituden des Piezoquarzes nur die Größenordnung von 10^{-4} mm. Weiterhin kann zur Erklärung für das Zustandekommen der Oberflächenschwingungen folgende Beobachtung dienen. Bei höheren Wechselspannungen tritt an den Rändern des Quecksilbers eine Sprühentladung auf. Fig. 10 stellt eine photographische Aufnahme dieser Beobachtung dar.

Das Auftreten dieser Entladung zeigt, daß am Rande des Quecksilbertropfens, also am gewölbten Meniskus, starke elektrostatische Spannungen vorhanden sind. Da diese Spannungen im Rhythmus der angelegten Wechselspannung sich verändern, so tritt durch die hierdurch bedingten Änderungen der Kraftwirkungen am Rande eine periodische Randschwingung auf, die sich in Form von Kapillarwellen nach der Mitte des Tropfens zu ausbreitet und durch Reflexion am entgegengesetzten Randpunkt und Überlagerung mit den neu ankommenden Wellen stehende Wellen ausbildet. Welche von den beiden angeführten Erklärungen für das Zustandekommen der Schwingungen ausschlaggebend ist, kann bisher auf Grund der angestellten Beobachtungen und Messungen noch nicht entschieden werden. Möglicherweise ist es so, daß bei niedrigen Frequenzen die am Rande angreifenden elektrostatischen Kräfte für das Zustandekommen überwiegen, während bei höheren Frequenzen die Elektrokapillarerscheinungen von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Die weitere Verwendungsmöglichkeit der hochfrequenten mechanischen Schwingungen von Flüssigkeitsoberflächen, besonders an Quecksilber, ist eine weitgehende. Z. B. können diese Schwingungen gut zur Erzeugung von Ultraschallwellen verwandt werden. Wie im hörbaren Bereich von der Oberfläche ein starker Ton ausgeht, der gut bis zu den Grenzfrequenzen der Hörbarkeit beobachtet werden kann, so gehen von ihr, wie die Versuche zeigen, auch noch weit oberhalb dieser Grenzfrequenz Schallwellen aus. Man hat also hiermit ein einfaches Instrument zur Verfügung, die Erscheinungen der Ultraakustik zu untersuchen, und da man durch Veränderung der elektrischen Frequenzen leicht die mechanischen variieren kann, so ist die Möglichkeit gegeben, mit Hilfe dieses Instruments die Frequenzfunktion all der bisher beobachteten ultraakustischen Effekte messend zu verfolgen. Die schwingende Quecksilberoberfläche unterscheidet sich vom Piezoquarzoszillator dadurch, daß letzterer sozusagen eine Stimmgabel darstellt, mit der immer nur ein einziger Ton erzeugt werden kann, während die schwingende Quecksilberoberfläche einem Instrument zur Erzeugung beliebiger Töne gleicht. Frequenzfunktionen mit Piezoquarzen festzustellen, ist, auch wenn man von der Umständlichkeit der Apparatur und der großen Anzahl der einzelnen Oszillatoren, die man dazu braucht, absieht, schwer möglich, denn da man eben für jede einzelne Frequenz einen anderen Oszillator braucht, ist die Herstellung gleicher äußerer Bedingungen bei allen Frequenzen nicht leicht realisierbar. Dieses ist aber erstes Erfordernis zur Aufnahme der Frequenzfunktionen, das sich bei Verwendung der schwingenden Quecksilberoberfläche leicht erfüllen läßt. Dabei hat die schwingende Flüssigkeitsoberfläche dem Piezooszillator gegenüber allerdings den Nachteil, daß sie nicht zu derart starken Schwingungen erregt werden kann.

Eine weitere Verwendungsmöglichkeit der hochfrequenten Kapillarwellen wäre vielleicht ihre Benutzung als Echeletgitter mit variabler Gitterkonstante. Es wurde schon beschrieben, daß bei Frequenzen von mehreren Kilohertz Beugungserscheinungen an der Oberfläche zu beobachten sind, die eingehenden Untersuchungen dieser Erscheinungen scheiterten bisher an dem erschütterungsfreien Aufbau der Apparatur.

Herrn Prof. G. Hoffmann möchte ich für seine stete Teilnahme am Fortgang dieser Arbeit und für die ausgiebige Bereitstellung der Institutsmittel herzlichst danken. Desgleichen spreche ich Herrn Prof. A. Smekal für sein wohlwollendes Interesse meinen besten Dank aus. Herrn cand. phys. H. W. Dangers danke ich für seine Hilfe beim Aufbau verschiedener Sender.

Messung der Lebensdauer von angeregtem NO_2.

Von **Oskar Heil** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1932.)

Beobachtungen von W. P. Baxter über die Auslöschung der sichtbaren NO_2-Fluoreszenz durch Stöße werden kombiniert mit Messung der Stoßverbreiterung der Absorptionslinien. Beides zusammen führt zu der abnorm großen Lebensdauer von 10^{-5} sec für angeregte NO_2-Moleküle. Diese lange Lebensdauer wird direkt nachgewiesen, dadurch, daß leuchtende Moleküle aus dem scharf begrenzten Bündel des anregenden Lichtes herausfliegen und die Begrenzung der Fluoreszenz verwaschen.

Atome und Moleküle haben in einem angeregten Elektronenzustand gewöhnlich eine mittlere Lebensdauer von 10^{-8} bis 10^{-7} sec, wenn ihre Anregungsenergie der Energie sichtbaren Lichtes entspricht. Diese Zeit ist ungefähr dieselbe wie die Abklingungsdauer eines klassischen Elektronenoszillators. W. Wien[1]) und Kerschbaum[2]) finden bei ihren Messungen im Kanalstrahl immer Lebensdauern dieser Größe. Auch Messungen mittels Hochfrequenz und Kerrzelle von Gaviola[3]) und F. Slack[4]) führen zum selben Resultat. Längere Lebensdauern als 10^{-7} sec beobachtet man nur bei metastabilen Zuständen oder solchen, die nur durch Interkombinationsübergänge abklingen. Beispielsweise haben A. Ellet und H. D. König[5]) neuerdings für die Cadmiumlinie $1S - 2^3P_1$ am Molekularstrahl eine Leuchtdauer von $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ sec gemessen. In dieser Arbeit wird bei einem Molekül, dem NO_2, eine abnorm lange Lebensdauer von ungefähr $1 \cdot 10^{-5}$ sec beobachtet. Wir wollen zunächst kurz den Weg angeben, der zu dieser Beobachtung führt und später einige experimentelle Einzelheiten bringen.

1. Von W. Baxter[6]) wurde die Auslöschung der sichtbaren NO_2-Fluoreszenz gemessen beim Zusatz verschiedener Gase. Die Auslöschung ist bei allen verwendeten Gasen abnorm stark. Der Halbwertsdruck beträgt für CO_2 als auslöschendes Gas nur 0,02 mm. Das kann zweierlei Ursachen haben: entweder ist der Wirkungsquerschnitt der Moleküle sehr groß, wie Baxter annimmt, oder die Lebensdauer ist sehr groß und der auslöschende Querschnitt ist von der Größenordnung des gewöhnlichen

[1]) W. Wien, Ann. d. Phys. **83**, 1, 1927.
[2]) H. Kerschbaum, ebenda **89**, 287, 1929.
[3]) E. Gaviola, ZS. f. Phys. **42**, 862, 1929.
[4]) F. Slack, Phys. Rev. **28**, 1, 1926.
[5]) A. Ellet u. H. D. König, ebenda **39**, 576, 1932.
[6]) Warren P. Baxter, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 3920, 1930.

Stoßquerschnitts. Wenn wir bei der von Baxter gemessenen Auslöschung durch die verschiedenen Gase die Größe $\sigma^2 \cdot \tau$ (σ = Stoßdurchmesser, τ = mittlere Lebensdauer) beachten, so finden wir, daß die Zahlenwerte ziemlich genau den gaskinetischen Querschnittssummen der Moleküle parallel laufen. Diese Tatsache läßt sich mit der Annahme von 100fachen Querschnitten kaum verstehen, sondern deutet darauf hin, daß normale Zusammenstöße die Auslöschung bewirken. Somit sollte die Lebensdauer abnorm groß sein.

2. Ein Beweis dafür, daß der Wirkungsradius normal ist, läßt sich aus der Linienverbreiterung durch Stoßdämpfung entnehmen. Sicher muß mindestens jeder auslöschende Stoß auch linienverbreiternd wirken. Deshalb wurde Verbreiterung der Absorptionslinien durch Druck an einem 6 m-Gitter untersucht. Es wurde sowohl der Eigendruck von NO_2 auf einige Atmosphären gesteigert, wie auch CO_2 als Zusatzgas zur Linienverbreiterung verwandt. Aus den Drucken, bei denen benachbarte Linien des Bandenspektrums gerade zusammenfließen, läßt sich die Zahl der verbreiternden Stöße gut abschätzen. Es zeigt sich, daß diese Zahl gleich ist der Zahl der gaskinetischen Stöße, sowohl bei Erhöhung des NO_2-Druckes, als auch bei CO_2-Zusatz. Die Stöße, die die Fluoreszenz auslöschen, können nicht häufiger sein. Hieraus folgt zwangsläufig, daß die Lebensdauer im angeregten Zustande groß ist. Aus gaskinetischen Daten erhält man einen Wert von ungefähr $1 \cdot 10^{-5}$ sec.

3. Die Lebensdauer von 10^{-5} sec ist so groß, daß während ihres Ablaufs die angeregten NO_2-Moleküle dank ihrer Molekularbewegung meßbare Wegstrecken zurücklegen. Diese Tatsache ermöglicht eine direkte Messung der Lebensdauer nach einem Verfahren, das im Prinzip von Stern und Volmer[1]) für das Nachleuchten der Jodfluoreszenz angegeben ist und damals wegen zu kurzer Lebensdauer negativ ausfiel.

Die hier gewählte Versuchsanordnung ergibt sich aus Fig. 1. Ein Kohlebogen A wird nach B abgebildet. In B befindet sich eine spaltförmige Blende. Quer über die Blendenöffnung sind Drähte verschiedenen Durchmessers (0,2, 0,4, 0,6 mm) gespannt. Der Schatten dieser Drähte wird mit einem guten Objektiv in das Fluoreszenzgefäß abgebildet. Der Fluoreszenzstrahl in NO_2 wird von der Seite photographiert. Mittels zweier Farbfilter wurde schädliches Streulicht ganz vermieden. Die Fluoreszenzanregung erfolgt hauptsächlich durch blaues Licht, während die Fluoreszenz

[1]) O. Stern u. M. Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919.

im Gelben und Roten ihr Maximum hat. Filter 1 ist durchlässig für Blau, Filter 2 nur für Gelb und Rot. Vorhandenes Streulicht kann auf diese Weise unmöglich mitphotographiert werden. Fig. 2 zeigt solche Aufnahmen des Fluoreszenzstrahls, Fig. 3 die zugehörigen Photometerkurven. Es wurde an der Stelle *A* quer zum Fluoreszenzstrahl photometriert. An den Aufnahmen und Kurven sieht man folgendes: In *a* sind die Schatten der drei Drähte von 0,2, 0,4, 0,6 mm Durchmesser deutlich und scharf zu sehen. In *b* sind diese Schatten vollkommen verwaschen, wie man besonders an der Photometerkurve gut sieht. Die Aufnahmen sind bei verschiedenen NO_2-Drucken gemacht. In *b* beträgt die mittlere freie Weglänge der Moleküle etwa 1 cm. Die angeregten Moleküle können während ihrer langen Lebensdauer ungestört in das Schattengebiet der Drähte fliegen und dort strahlen, wodurch die Schatten und auch die Grenzen der Fluoreszenz verwaschen werden. Man beachte den flacheren Abfall der Photometerkurve *b* nach den Seiten hin. Die Verwendung verschieden dicker Drähte ermöglichte die Abschätzung der mittleren Lebensdauer zu $1 \cdot 10^{-5}$ sec, was mit dem Ergebnis aus Fluoreszenzauslöschung und Linienverbreiterung übereinstimmt. Die genaue Bestimmung der Lebensdauer nach dieser Methode wäre nicht schwer, doch es genügte, die Größenordnung zu wissen. Die Aufnahme *a* wurde bei 4 mm NO_2 Druck gemacht. Die freie Weglänge der Moleküle ist unbeobachtbar klein. Der Fluoreszenzstrahl und die Schatten der Drähte bleiben scharf.

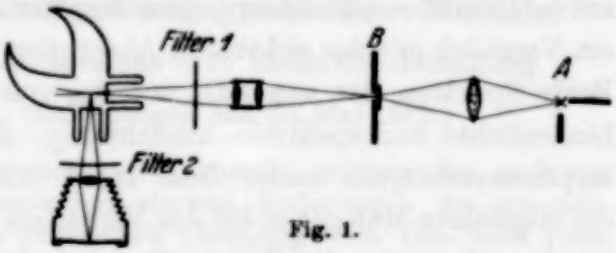


Fig. 1.

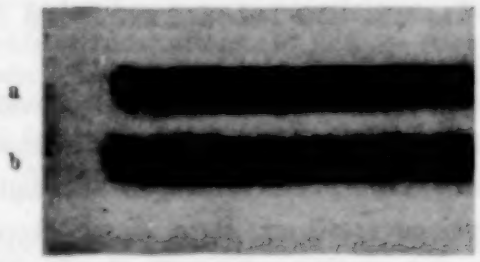


Fig. 2.

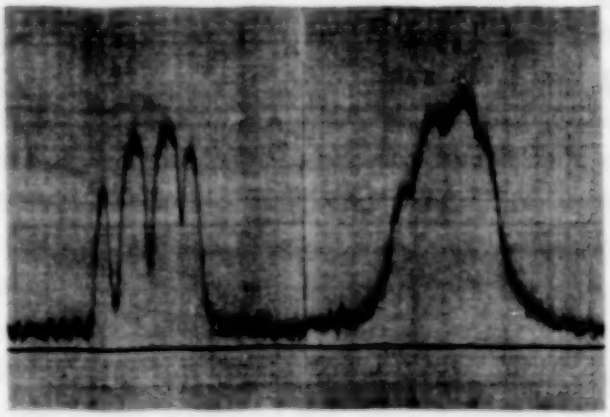


Fig. 3.

Bei den Aufnahmen wurde im Verhältnis 1 : 1 photographiert. Würde man vergrößert photographieren, so ließe sich mit dieser Methode recht gut die freie Weglänge und ihre Druckabhängigkeit messend verfolgen.

4. Die lange Lebensdauer des angeregten NO_2 muß sich schließlich auch in einem geringen Absorptionsvermögen bemerkbar machen. Es ist schwer, hierüber quantitativ etwas Exaktes zu sagen. Doch läßt sich leicht ein Vergleich mit der sichtbaren Absorption des Joddampfes (J_2) anstellen. Beide Spektren, das von NO_2 und das von J_2 haben ungefähr die gleiche Liniendichte und spektrale Ausdehnung. Ein direkter Vergleich des Absorptionsvermögens beider Gase für kontinuierliches Licht dürfte daher ein ungefähres Maß geben für das Verhältnis der Lebensdauern. Tatsächlich ist der Absorptionskoeffizient für Jod etwa 100mal größer als der für NO_2, was mit den Lebensdauern von J_2 10^{-7} sec und von NO_2 10^{-5} sec im Einklang steht.

Im Zusammenhang hiermit soll noch darauf hingewiesen werden, daß die maximal erreichbare Fluoreszenzintensität in einem Gas sehr stark von dem Absorptionsvermögen abhängt. Sie sinkt quadratisch mit dem Absorptionsvermögen, denn einmal verringert sich die absorbierte Lichtmenge und zweitens steigt die Auslöschbarkeit der Fluoreszenz infolge der größeren Lebensdauer der angeregten Moleküle.

Herrn Prof. Dr. J. Franck möchte ich für seine Hilfe und sein förderndes Interesse bei dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank sagen.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, Juli 1932.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Der Einfluß plastischer Verformung auf die Suszeptibilität dia- und paramagnetischer Metalle.

Von **A. Kussmann** und **H. J. Seemann**[1]) in Berlin-Charlottenburg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1932.)

Die bei der Kaltverformung verschiedener Metalle auftretenden und von einer Reihe von Autoren beobachteten starken Änderungen der magnetischen Suszeptibilität — bei Cu gewöhnlich Übergang vom Dia- zum Paramagnetismus — sind auf einen *sekundären* Effekt, und zwar den Austritt von Eisenbeimengungen aus übersättigter fester Lösung zurückzuführen. Die Bedingungen für das Auftreten des Effekts werden untersucht und die Richtigkeit der Auffassung experimentell bewiesen. Eine wahre, elektronentheoretisch zu deutende Strukturempfindlichkeit des Dia- und Paramagnetismus gegenüber der plastischen Verformung liegt bei den gemessenen Stoffen, falls überhaupt vorhanden, unterhalb der Grenze der Versuchsgenauigkeit.

1. Einleitung. Durch plastische Verformung[2]) eines Metalls, wie sie in mannigfacher Weise durch Ziehen, Walzen, Hämmern, Pressen und dergleichen bewirkt wird, erfahren neben der technisch wichtigen Beeinflussung des mechanischen Verhaltens (Verfestigung) auch die übrigen physikalischen Eigenschaften eine zum Teil recht erhebliche Änderung. Diese Erscheinung ist für den elektrischen Widerstand, die Thermokraft, das elektrochemische Potential, die Diffusionsgeschwindigkeit, das ferromagnetische Verhalten seit langem bekannt und vielfach untersucht worden[3]); mit Ausnahme eines kurzen Hinweises von Loutchinsky[4]) scheint dagegen die Frage nach der Änderung der dia- und paramagnetischen Suszeptibilität durch die Kaltreckung in der älteren Literatur nicht behandelt worden zu sein.

Ein deutlicher Einfluß der plastischen Verformung auch auf diese Eigenschaften, und zwar ein Unterschied zwischen der Suszeptibilität von gewalztem und ausgeglühtem Kupfer wurde zum erstenmal vor etwa 3 Jahren von dem einen von uns gemeinsam mit E. Vogt[5]) festgestellt. Die Verfasser haben sodann die Abhängigkeit des Dia- und Paramagnetismus

---

[1]) Als Gast.

[2]) Wir beschäftigen uns hier in erster Linie mit der Verformung bei Zimmertemperatur, die gewöhnlich als Kaltreckung bezeichnet wird.

[3]) Vgl. als zusammenfassenden Bericht G. Masing u. M. Polanyi, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **2**, 228, 1923.

[4]) M. Loutchinsky, C. R. **148**, 1759, 1909.

[5]) H. J. Seemann u. E. Vogt, Ann. d. Phys. (5) **2**, 976, 1929.

von der Verformung systematisch untersucht, und für einzelne Metalle beträchtliche Änderungen der Suszeptibilität von zum Teil mehr als 100% gefunden (wobei beispielsweise das diamagnetische Kupfer sogar paramagnetisch werden konnte), während für andere Metalle keinerlei Effekt festgestellt werden konnte. Eine nähere Verfolgung dieser Erscheinung führte zu der Auffassung, daß die beobachteten Änderungen von der Änderung der übrigen physikalischen Eigenschaften bei der Kaltverformung wesensverschieden sind und auf einer sekundären Erscheinung beruhen, nämlich einer Ausscheidung von ferromagnetischen Beimengungen aus übersättigter fester Lösung. Eine kurze Notiz über diese Auffassung[1]) haben wir vor etwa einem Jahr veröffentlicht.

Während unsere Untersuchungen im Gange waren, erschien eine ganze Reihe von Arbeiten über den gleichen Gegenstand, und zwar von Bitter[2]), Honda und Shimizu[3]), Gerlach[4]), Banta, Banta und Heaps[5]), Lowance und Constant[6]). Die experimentellen Ergebnisse dieser Autoren, auf die wir weiter unten noch näher zurückkommen, stimmen mit unseren Beobachtungen in den meisten Fällen überein, und die Beeinflussung der Suszeptibilität durch die Kaltverformung[7]) kann als sicher festgestellt gelten. Erhebliche Unterschiede bestehen jedoch in der Deutung der Erscheinung. Im Gegensatz zu unserer Auffassung gehen Bitter, Honda und Shimizu, Lowance und Constant von elektronentheoretischen Überlegungen aus und verfahren von vornherein so, als ob es sich bei den beobachteten Erscheinungen um einen wahren Einfluß der Kaltreckung, d. h. eine wahre Strukturempfindlichkeit des Dia- bzw. Paramagnetismus handle, die auf verschiedene Weise, etwa durch eine Änderung des Verhältnisses von gebundenen und freien Elektronen u.a. erklärt wird. Heaps und Banta schließen sich unserer Auffassung an; dagegen gab Gerlach noch einen anderen, an sich recht interessanten Deutungsversuch, wonach entsprechend der seinerzeit von Beilby[8]) vertretenen Verfestigungstheorie

---

[1]) A. Kussmann u. H. J. Seemann, Naturwissensch. **19**, 309, 1931.
[2]) F. Bitter, Phys. Rev. **36**, 978, 1930.
[3]) K. Honda u. Y. Shimizu, Nature **126**, 990, 1930; Sc. Rep. Tohoku Univ. **20**, 460, 1931.
[4]) W. Gerlach, Nature **127**, 556, 1931.
[5]) H. E. Banta, Phys. Rev. **37**, 634, 1931; H. E. Banta u. C. W. Heaps, ebenda **38**, 195, 1931.
[6]) F. E. Lowance u. F. W. Constant, Phys. Rev. **38**, 1547, 1931.
[7]) Wie Bitter richtig bemerkt, sind auf die bisherige Nichtbeachtung dieses Effekts viele Unterschiede in den Eigenschaftsangaben zurückzuführen.
[8]) Vgl. G. Masing und M. Polanyi, a.a.O.

beim Kaltrecken Teile des Gitters entlang den Gleitflächen zu einem amorphen, paramagnetischen Atombrei zerfallen sollen.

Ziel der vorliegenden Untersuchungen war, zwischen diesen verschiedenen Thesen zu entscheiden und möglichst direkte Beweise für die Richtigkeit der von uns entwickelten Auffassung zu bringen.

2. *Darlegung unserer Auffassung.* Ausgangspunkt unserer Überlegungen ist die Tatsache, daß es vollkommen reine Stoffe nicht gibt, sondern daß alle, auch die angeblich reinsten Metalle, noch Beimengungen anderer Stoffe enthalten. Diese Verunreinigungen, die entweder in den Ausgangsmaterialien natürlich vorhanden oder durch das Herstellungs- bzw. Verarbeitungsverfahren in die Proben hineingelangt sind, liegen bei den technisch hergestellten Metallen gewöhnlich in der Größenordnung von insgesamt nur wenigen zehntel Promille; durch besondere Reinigungsverfahren können sie unter Umständen bis unter die Grenze des analytischen Nachweises herabgedrückt werden, doch auch dann ist ihre Existenz als solche noch unbestritten. Unter diesen Beimengungen befinden sich in der Regel auch Spuren von ferromagnetischen Metallen, insbesondere von *Eisen*, die für das magnetische Verhalten eine ganz besondere Rolle spielen.

Betrachten wir ein Eisen enthaltendes Metall als binäre Legierung dieses Metalles mit Eisen, so gibt uns über die Konstitution des Zweistoffsystems das Zustandsschaubild Auskunft. Nach den Regeln für die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von dem Aufbau der Legierungen ist es dabei vor allem wichtig, ob das Eisen in fester Lösung vorhanden oder ob es als freies Metall bzw. als selbständige ferromagnetische Kristallart in heterogener Form zwischen den Kristalliten des Grundmetalls ausgeschieden ist. Im ersteren Fall wird, wie die Erfahrung zeigt, die Suszeptibilität des betreffenden Metalles durch den Eisengehalt nicht sehr erheblich geändert, bzw. die Änderungen sind der Größenordnung nach die gleichen wie bei der festen Lösung eines nicht ferromagnetischen Metalles[1]). Das Eisen ist also in dieser Form gewissermaßen magnetisch unwirksam. Wesentlich anders liegen dagegen die Verhältnisse bei Metallen und Legierungen, in denen das Eisen in freier Form, und zwar als eine selbständige ferromagnetische Kristallart vorliegt. Wegen des außerordentlich großen Unterschiedes in der Suszeptibilität zwischen dia- bzw. paramagnetischen und ferromagnetischen Substanzen (etwa wie $1:10^7$) bewirken geringste ferromagnetische Beimengungen hier eine wesentliche Vergrößerung der

[1]) Als Beispiele seien erwähnt: Zusätze von Eisen zu Gold, nach Messungen von J. W. Shih, Phys. Rev. **38**, 2051, 1931, oder Messungen von E. Lehmann an Zink mit Eisenzusätzen bis 5%, Phys. ZS. **22**, 601, 1921.

gemessenen Suszeptibilitätswerte, und man kann umgekehrt bei derartigen Metallen mit Hilfe der magnetischen Messung auf den Gehalt an Eisenbeimengungen schließen.

Als Beispiel eines Systems mit begrenzter Löslichkeit sei in Fig. 1 die Kupferseite des Systems Cu—Fe wiedergegeben. In mittleren Konzentrationsgebieten bildet das Kupfer mit Eisen heterogene Legierungen, die aus den beiderseitigen gesättigten Mischkristallen bestehen und ferromagnetisch sind. Die experimentell ermittelte Grenze der Löslichkeit von Fe in Cu — d. i. also die Konzentration, bei welcher der kupferreiche Mischkristall an Eisen gesättigt ist — wird durch die ausgezogene Linie *abc* dargestellt. Sie besteht aus zwei Kurvenzügen, die sich bei der Temperatur t_u (im Punkte *b*) schneiden: aus der Linie *ab*, die eine starke Abnahme der Löslichkeit von Fe in Cu mit fallender Temperatur zeigt, und der Senkrechten *bc*, auf der die Löslichkeit bis herab zu Zimmertemperatur temperaturunabhängig erscheint. Diese Grenzkonzentration beträgt etwa 0,14% Fe. Für das magnetische Verhalten von Kupfer mit geringen Eisengehalten würde demnach auf Grund obiger Darlegung folgen, daß bei Zimmertemperatur ein Eisengehalt bis etwa 0,14%, da er in feste Lösung geht, die Magnetisierbarkeit praktisch nicht beeinflußt, während in dem aus zwei Phasen bestehenden Gemenge jenseits der Linie *abc* Ferromagnetismus auftritt.

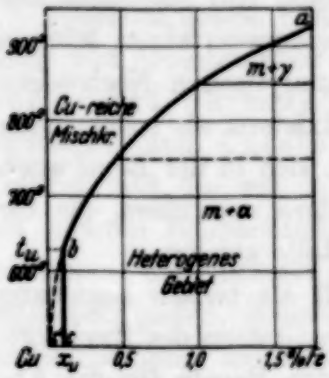


Fig. 1. Kupferseite des Systems Kupfer—Eisen.

In einer neueren Arbeit über die Löslichkeitsgrenzen haben nun aber Tammann und Oelsen[1]) speziell für das System Cu—Fe gezeigt, daß das senkrechte Stück *bc* der Löslichkeitslinie (vgl. Fig. 1) nur vorgetäuscht ist, und zwar dadurch, daß unterhalb der Temperatur t_u (etwa 630° C) die Diffusionsgeschwindigkeit der Atomarten so gering wird, daß die Einstellung des wahren Gleichgewichts nicht mehr abgewartet werden kann. Durch Extrapolation des Kurvenabschnitts *ab*, der sich sowohl für Cu—Fe als auch für eine ganze Reihe anderer Systeme durch ein logarithmisches Gesetz darstellen ließ, gelangten Tammann und Oelsen in dem Gebiet unterhalb der Temperatur t_u zu der in Fig. 1 gestrichelten wahren Löslichkeitslinie *bc'* und konnten ableiten, daß bei Raumtemperatur die wahre Löslichkeit von Fe in Cu den verschwindend geringen Betrag von rund

[1]) G. Tammann u. W. Oelsen, ZS. f. anorg. u. allg. Chem. **186**, 257, 1930.

$6 \cdot 10^{-11}$ % Fe besitzen müsse. Dieser Gleichgewichtszustand wird jedoch unter gewöhnlichen Verhältnissen niemals erreicht, vielmehr hat man es nicht nur bei abgeschreckten, sondern auch bei normal abgekühlten Legierungen stets mit übersättigten Mischkristallen zu tun, in denen das Eisen bis zu etwa 0,14% instabil in Lösung bleibt. Es sei darauf hingewiesen, daß auch noch Legierungen mit weit mehr als 0,1% Fe stark zur Übersättigung neigen.

Diese Verhältnisse gelten jedoch nicht mehr, wenn die Einstellung des Gleichgewichts irgendwie beschleunigt oder erzwungen wird. Hierzu ist nun bekannt, und damit kommen wir zu dem wichtigsten Punkt unserer Darlegungen, daß eine plastische Verformung die Auslösung einer unterdrückten Umwandlung oder die Ausscheidung einer überschüssig gelösten Phase aus einem Mischkristall begünstigt. Als Beispiele für die ersteren Vorgänge sei auf austenitische, unmagnetische Nickelstähle hingewiesen, bei denen durch plastische Verformung schon bei Raumtemperatur ein Zerfall des Austenits unter Bildung magnetisierbaren martensitischen Gefüges eingeleitet werden kann[1]), während Beispiele für die zweite Erscheinung neuerdings außer von W. Köster[2]) vor allem von Tammann und Oelsen[3]) selbst, und zwar durch magnetische Messungen an eisenübersättigten Cu–Fe-Legierungen mit geringen Eisengehalten bis etwa 4% erbracht worden sind. Werden solche Legierungen, die durch Abschrecken von hohen Temperaturen in dem (schwach-magnetischen) Zustand der festen Lösung instabil geblieben sind, durch Walzen plastisch verformt, so nimmt durch Zerfall des übersättigten Mischkristalls die spezifische Magnetisierung mit dem Walzgrad sehr stark zu und erreicht einen Endwert, der linear vom Fe-Gehalt abhängt. Zur Veranschaulichung dieser Ergebnisse seien in Fig. 2 einige aus der Arbeit von Tammann und Oelsen entnommene Kurven wiedergegeben.

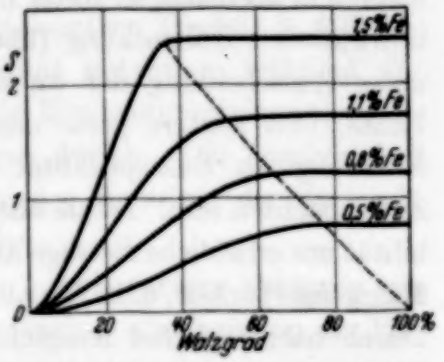


Fig. 2. Abhängigkeit der spezifischen Magnetisierung kaltgewalzter Kupfer–Eisenlegierungen vom Walzgrad nach Tammann und Oelsen.

Die vorstehenden Überlegungen bilden nun den Schlüssel zum Verständnis des magnetischen Verhaltens von Metallen bei der Kaltverformung, und zwar sind zwei Fälle zu unterscheiden:

---

[1]) Vgl. K. Honda u. K. Iwasé, Sc. Rep. Tohoku Univ. **16**, 1, 1927.
[2]) W. Köster u. F. Müller, ZS. f. Metallkde. **19**, 52, 1927.
[3]) a. a. O.

1. Das betreffende Metall bildet mit Eisen für alle in Betracht kommenden Temperaturen und Konzentrationen Mischkristalle, d. h. das Eisen befindet sich stets in fester Lösung. An diesem Verhalten kann durch plastische Verformung nichts geändert werden, und demgemäß ist hier eine Beeinflussung der magnetischen Suszeptibilität durch Kaltrecken nicht zu erwarten.

2. Es liegt begrenzte Löslichkeit vor, und zugleich übersteigt der Gehalt an Eisen bei Raumtemperatur die Löslichkeitsgrenze, während er bei höherer Temperatur in die Lösung aufgenommen wird. Wegen der geringen Diffusionsgeschwindigkeit bleibt dieses Eisen nach dem Abkühlen instabil in übersättigter fester Lösung und ist in diesem Zustande magnetisch unwirksam. Kaltreckung führt jetzt zur Einstellung des Gleichgewichts unter Ausscheidung der an den gesättigten Mischkristall angrenzenden Phase. Ist letztere para- oder diamagnetisch, so wird keine merkliche Änderung der Suszeptibilität des betreffenden Metalls beim Kaltrecken zu beobachten sein. Ist sie aber ferromagnetisch, so wird sich die Suszeptibilität um erhebliche Beträge ändern, und zwar stets im Sinne zunehmender Magnetisierbarkeit, d. h. Abnahme des Dia-, Zunahme des Paramagnetismus. Durch nachträgliches Ausglühen des plastisch verformten Metalls, wobei infolge Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur die durch Kaltrecken ausgeschiedenen ferromagnetischen Partikel wieder in feste Lösung genommen werden, muß die Suszeptibilität ebenfalls wieder auf den Ausgangswert zurückgehen.

Die vorstehenden Überlegungen bedürfen noch mancherlei Ergänzungen, bezüglich deren hier einige Andeutungen genügen mögen: Außer Spuren von Eisen, auf die es wohl in erster Linie ankommt, sind so zunächst in gleicher Weise auch Beimengungen der anderen ferromagnetischen Metalle, wie Nickel und Kobalt, ferner ferromagnetische Oxyde u. a. zu berücksichtigen. Weiterhin wird durch den wechselnden Gehalt an anderen Verunreinigungen, die neben den ferromagnetischen Beimengungen im Grundmetall vorkommen, die Löslichkeitslinie der letzteren verschoben werden, und schließlich können auf die Neigung der ferromagnetischen Phase zur Übersättigung und den Ausscheidungsvorgang auch andere Faktoren, wie z. B. das Vorhandensein interkristalliner Seigerungen, Korngröße u. a. einen erheblichen Einfluß[1]) ausüben. Wegen des komplizierten Zusammenwirkens dieser

[1]) Bei nicht regulär kristallisierenden Metallen, bei denen die magnetische Suszeptibilität (ebenso wie z. B. die elektrische Leitfähigkeit) in verschiedenen kristallographischen Richtungen zum Teil außerordentlich verschieden ist, ist noch eine weitere von den obigen Betrachtungen unabhängige Änderung zu

Bedingungen ist es durchaus verständlich, wenn in einzelnen Fällen trotz übereinstimmenden Eisengehaltes verschiedene Proben des gleichen Metalls quantitativ verschiedene Effekte zeigen, wofür weiter unten Beispiele angeführt sind.

3. Beobachtungsergebnisse. Aus der oben entwickelten Auffassung ergeben sich eine Reihe von an der Erfahrung zu prüfenden Folgerungen, und zwar:

1. Die technischen Metalle und Legierungen müssen sich gemäß den Zustandsdiagrammen in zwei Gruppen teilen lassen, von denen die einen (Gruppe A), die gegenüber Eisen bzw. einer ferromagnetischen Kristallart nur eine verschwindend geringe Löslichkeit besitzen (Fall 2, S. 572) bei Kaltreckung eine Änderung der Suszeptibilität aufweisen, während diejenigen der zweiten Gruppe (Gruppe B), die Eisenverunreinigungen stets in fester Lösung halten, keinen Effekt zeigen dürfen. Die Zugehörigkeit zu einer dieser beiden Gruppen kann aus der Kenntnis der Zustandsdiagramme[1]) ohne weiteres abgeleitet werden.

2. Falls ein Effekt auftritt, muß dieser ceteris paribus abhängig sein von der Höhe des Eisengehaltes und sich weiterhin als Funktion des Verformungsgrades einer Sättigungsgrenze nähern.

3. Das Vorhandensein der ausgeschiedenen ferromagnetischen Phase muß sich durch eine Feldabhängigkeit der Suszeptibilität nachweisen lassen.

Zu den vorliegenden Messungen benutzten wir Versuchsproben, die mit absichtlich wechselndem Reinheitsgrad (Eisengehalt) teils im eigenen Laboratorium erschmolzen und ausgehämmert, teils von verschiedenen Firmen in Form zylindrischer Stäbe von etwa 120 mm Länge und etwa 5 mm Durchmesser bezogen waren. Die plastische Verformung der Proben erfolgte gewöhnlich durch Recken in einer Zerreißmaschine. Als Maß für die Verformung diente die erzielte Verlängerung, ausgedrückt in Prozenten der ursprünglichen Meßlänge. Einige Metalle waren auch durch Hämmern oder Walzen verformt. Das Abdrehen der Probenköpfe erfolgt mit einem

---

erwarten. Die bei regelloser Lagerung der Kristalliten im polikristallinen Metallstück gemessene Suszeptibilität entspricht hier einem Mittelwert, der sich aus den Werten für die extremen Kristallrichtungen ergibt. Durch Kaltrecken, z. B. durch Ziehen, nehmen die Kristalliten mit bestimmten kristallographischen Richtungen eine bestimmte, in bezug auf die Ziehrichtung orientierte Lage ein (Fasertextur).

[1]) Wegen der Zustandsschaubilder der einzelnen Systeme dieser Metalle mit Eisen, auf die hier nicht eingegangen wird, sei auf die Tabellen von Landolt-Börnstein sowie auf die oben erwähnte Arbeit von Tammann und Oelsen verwiesen.

(unmagnetischen) Vidia-Schneidmetall, die Reinigung der Probenoberfläche durch Abschmirgeln mit eisenfreiem Sandpapier und Abwaschen in Säure. Die Beseitigung der Verformung (Rekristallisation) und die Herstellung des Ausgangszustandes erfolgte durch Glühen der Proben im Vakuum. Zur Kontrolle der verschiedenen Verfestigungsstufen wurden Härtemessungen durchgeführt.

Zur Bestimmung der Suszeptibilität diente teils die Gouymethode mit einer Waagenapparatur, teils eine Kompensationsanordnung nach dem Prinzip der Methode von Weiss und Foex. In einzelnen Fällen, und zwar bei Proben mit sehr ungleichmäßigem Querschnitt (nach dem Zerreißversuch) wurde eine Kontrolle der Messungen mittels der Methode der isomagnetischen Flüssigkeiten vorgenommen. Die Feldstärke betrug in der Regel 15000 Oe. Angegeben sind die direkt ermittelten Volumensuszeptibilitäten $\varkappa$. Die *Gesamt*genauigkeit betrug etwa 1 bis 2%.

Gruppe A.

Kupfer. Die wahre Löslichkeit von Eisen in Kupfer beträgt nach Tammann und Oelsen für Zimmertemperatur rund $6 \cdot 10^{-11}$% Fe (siehe Abschnitt 2). Alle unsere technischen Kupferproben, auch das reinste bisher hergestellte Elektrolytkupfer, enthalten jedoch erheblich größere Fe-Mengen (rund 10^{-3} bis 10^{-4}), die jedoch wegen des Vorliegens einer übersättigten Lösung (s. oben) magnetisch nicht bemerkbar sind.

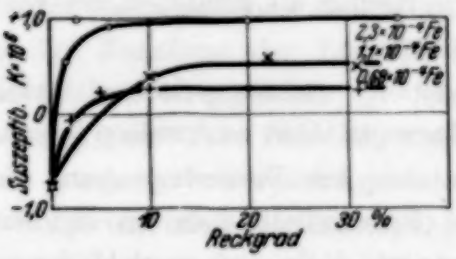


Fig. 3. Verformungs-Suszeptibilitätskurven von drei Kupfersorten mit verschiedenen Eisengehalten.

Aus einer Anzahl von Kupfersorten, die wir untersucht haben, seien für drei Proben mit bekanntem Fe-Gehalt[1]) die Ergebnisse in Fig. 3 zusammengestellt (Suszeptibilität $\varkappa$ als Funktion des Reckgrades). Ausgehend von dem für alle drei Sorten nahezu gleichen Wert im ausgeglühten Zustand nimmt die zuerst diamagnetische Suszeptibilität bei geringer Verformung rasch ab, wird paramagnetisch und nähert sich mit höherem Reckgrad einem konstanten Grenzwert. Dieser Sättigungscharakter der Verformungs-Suszeptibilitätskurven, den auch andere Autoren wie Lowance und Constant gefunden haben, ergibt sich nach obigem zwanglos aus der dargelegten Auffassung: Von einem gewissen Reckgrad an werden keine weiteren ferromagnetischen Partikel mehr ausgeschieden, die Suszeptibilität

[1]) Für die freundliche Durchführung der Analysen möchten wir Herrn Dr. W. Noddack auch an dieser Stelle nochmals danken.

bleibt demgemäß konstant. Honda und Shimizu, die dem Absolutbetrage nach ebenfalls eine starke Änderung der Suszeptibilität beim Kaltpressen mit Übergang von Dia- zu Paramagnetismus nachwiesen, kamen zu einer geradlinigen Beziehung zwischen Dichte- und Suszeptibilitätsänderung. Da die Dichteänderung bei der Verfestigung sich bekanntlich ebenfalls einer Sättigungsgrenze nähert, so entspricht ihr Befund ebenfalls den vorliegenden Ergebnissen.

Bei alleiniger Berücksichtigung des Fe-Gehaltes müßten die Endwerte der erreichten Suszeptibilitäten proportional dem Fe-Gehalt wachsen, wie es auch Tammann und Oelsen gefunden haben. Dies ist auch bei den drei Kupfersorten, deren Ergebnisse Fig. 3 enthält, der Fall und bildet eine weitere Bestätigung der geäußerten Auffassung. Bei den sehr geringen Eisengehalten, mit denen wir es hier zu tun haben, darf dieser Befund jedoch nicht verallgemeinert werden, da die Löslichkeitsgrenze des Eisens und damit das magnetische Verhalten des Grundmetalls auch durch andere Beimengungen stark beeinflußt werden (vgl. S. 572 und die Versuche mit Messing und Neusilber). Bei gleichem Fe-Gehalt werden sich daher zwei Kupfersorten, die etwa verschiedene Nickel- oder Oxydgehalte oder verschiedene Korngröße aufweisen, verschieden verhalten müssen. In der Tat konnten wir bei unseren Versuchen auch Kupfersorten finden, die nur geringe Beeinflussung der Suszeptibilität durch Kaltrecken zeigten und schon im diamagnetischen Gebiet Sättigung ergaben, obwohl sie hinsichtlich der Eisenbeimengungen sogar unreiner waren als die obenerwähnten drei Sorten. Ein Elektrolytkupfer mit $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ Fe (vgl. damit die Fe-Gehalte der Proben Fig. 3) ergab sogar praktisch gar keine Änderung der Suszeptibilität durch Kaltreckung, und ebenso haben Banta und Heaps an einer Kupfersorte keinen Effekt beobachtet, ein Befund, der mit einer wahren Strukturempfindlichkeit gegen plastische Verformung nicht in Einklang zu bringen ist.

Nach Honda und Shimizu wird durch Erhitzen auf etwa 400° der ursprüngliche Wert der Suszeptibilität wieder erreicht. Es sei erwähnt, daß die Temperatur von 400° ungefähr auch gerade diejenige ist, bei der die in technischen Kupfersorten enthaltenen Fe-Beimengungen gemäß der Löslichkeitslinie wieder in den Mischkristall aufgenommen werden.

Silber. Das Metall Silber nimmt ebenfalls nur ganz geringfügige Mengen von Eisen in feste Lösung. Änderungen der Suszeptibilität sind bereits von Honda und Shimizu, Bitter, Lowance und Constant beobachtet worden; die von den letzteren gefundenen Verformungs-Suszeptibilitätskurven weisen einen deutlichen Sättigungscharakter auf.

Die Verfasser haben Versuche mit zwei Silbersorten von verschiedener Reinheit (Eisengehalt) durchgeführt. Von ihnen ergab die eine eine Änderung der Suszeptibilität beim Kaltrecken von maximal etwa 40% (weichgeglüht $\varkappa = -1{,}9_0 \cdot 10^{-6}$, hartgezogen $\varkappa = -1{,}2_5 \cdot 10^{-6}$), die andere, als besonders rein bezogene Probe dagegen keinen Effekt. Nach den bisher vorliegenden Beobachtungen hat man es also hier anscheinend stets mit etwas kleineren Änderungen als beim Kupfer zu tun. Dies kann unseres Erachtens einmal daran liegen, daß die wahre Löslichkeitsgrenze von Eisen in Silber für Zimmertemperatur bei höheren Fe-Gehalten liegt als bei Kupfer, oder daß die in Silber gewöhnlich enthaltenenen Fe-Beimengungen geringer sind als bei den gebräuchlichen Kupfersorten.

Wismut und Blei. Praktisch Unlöslichkeit gegenüber Eisen zeigen im festen Zustand auch die Metalle Wismut und Blei. In Übereinstimmung damit geben Lowance und Constant für Wismut eine Abnahme der diamagnetischen Suszeptibilität von maximal rund 20% an. Für Blei liegen neuere Versuche nicht vor[1]). Wir können jedoch auf eine ältere Angabe von Loutchinsky (s. Einleitung) verweisen, der zwischen der Suszeptibilität von gegossenem und gehämmertem Blei einen beträchtlichen Unterschied im erwarteten Sinne gefunden hat.

Messing. Als Beispiel von Legierungen nach Gruppe A seien die Messinge (Cu—Zn-Legierungen) genannt. Von den Verfassern wurden drei Messingproben untersucht, die nach gewöhnlicher Abkühlung in Übereinstimmung mit dem Konzentrations-Suszeptibilitätsschaubild der Cu—Zn-Legierungen sämtlich diamagnetisch waren. Durch Kaltrecken wurden alle drei Messingsorten sehr stark paramagnetisch. Es wurden folgende Werte[2]) gemessen:

Vor der Verformung	Nach der Verformung
$< -0{,}7 \cdot 10^{-6}$	$+ 6 \cdot 10^{-6}$
$< -0{,}7$	$+ 3{,}7$
$< -0{,}7$	$+ 2{,}5$

Gruppe B.

In dieser zweiten Gruppe sind Metalle aufgeführt, die im Gegensatz zu den obigen einen Eisengehalt entweder stabil in feste Lösung nehmen oder aber das Eisen in Form einer paramagnetischen Kristallart enthalten.

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Leider haben wir ursprünglich übersehen, daß Honda und Shimizu auch beim Blei eine geringe Änderung der Suszeptibilität durch Kaltrecken im erwarteten Sinne gefunden haben.

[2]) Gemessen nach der Methode der isomagnetischen Flüssigkeiten mit Wasser als Bezugssubstanz.

Aluminium. Ein eisenhaltiges Aluminium stellt ein eutektisches Gemenge aus Aluminium und einer intermetallischen Verbindung $FeAl_3$ dar, die in Aluminium praktisch unlöslich, jedoch ebenso wie dieses Metall paramagnetisch ist, weshalb auch die Suszeptibilität von Aluminium selbst durch erhebliche Fe-Zusätze nur in geringem Maße beeinflußt wird. Aus diesem Grunde dürfte auch praktisch keine Änderung der Magnetisierbarkeit bei der Kaltverformung auftreten.

Die Verfasser haben eine Reihe von Aluminiumproben (insgesamt 18 Stück) untersucht, und zwar jedesmal in verschieden hart gezogenem Zustand und nach einer darauffolgenden Rekristallisation (1 Stunde bei 500° geglüht). Bei allen Versuchen wurde niemals eine über die Fehlergrenze hinausgehende Änderung der Suszeptibilität beobachtet. Für eine der untersuchten Proben, eine technische Aluminiumsorte mit einem Reinheitsgrad von 99,9% (Eisengehalt etwa 0,05%), seien in folgender Tabelle die Ergebnisse zusammengestellt.

Aluminium	Brinellhärte kg/mm²	Suszeptibilität
Weich geglüht	18	$+ 1{,}7_2 \cdot 10^{-6}$
4% gereckt	40	$+ 1{,}7_2$
15% „	45	$+ 1{,}7_3$
30% „ (gerissen) . . .	—	$+ 1{,}7_4$
Gewalzt	51	$+ 1{,}7_2$

Die von Honda und Shimizu gefundenen Ergebnisse stimmen mit unseren Messungen praktisch überein, und zwar zeigen die von ihnen für verschiedene Reckgrade angegebenen Suszeptibilitäten gegen den Mittelwert ebenfalls nur eine Schwankung von rund 1,5%. Diese Autoren folgern allerdings aus ihren Ergebnissen einen systematischen Gang der Suszeptibilität; sie geben jedoch selber an, daß der Effekt außerordentlich von der Vorbehandlung der Metalloberfläche abhing, wir möchten demgegenüber die obigen Änderungen als innerhalb der Versuchsgenauigkeit liegend ansehen.

Gold. Gold nimmt Eisen bis zu etwa 10% in feste Lösung[1]). Dementsprechend konnten die Verfasser an zwei Goldsorten mit verschiedenem Eisengehalt (insgesamt sieben Proben) keinen Effekt finden, wie auszugsweise die folgende Tabelle zeigt:

Feingold	Brinellhärte kg/mm²	Suszeptibilität
Weich geglüht	27	$- 2{,}4_5 \cdot 10^{-6}$
Walzhart	61	$- 2{,}4_5$

[1]) Vgl. J. W. Shih, a. a. O.

Honda und Shimizu fanden dagegen für Gold eine beträchtliche Abnahme der diamagnetischen Suszeptibilität durch Kaltrecken von maximal rund 20%. Die Ursache dieser Diskrepanz gegenüber unseren Ergebnissen läßt sich vorläufig nicht angeben.

Zink. Aus den gleichen Gründen ist auch für Zink keine Änderung der Suszeptibilität durch Kaltrecken zu erwarten. Unsere Messungen ergaben

Zink	Suszeptibilität
Gehämmert	$-1{,}0_7 \cdot 10^{-6}$
Weich (rekristallisiert) . . .	$-1{,}0_7$

Wolfram und Molybdän. Das Nichtvorhandensein einer merklichen Änderung der Suszeptibilität von W und Mo durch die plastische Verformung, wie es gemäß den Zustandsdiagrammen dieser Metalle gegenüber Eisen zu erwarten war, konnte durch Messungen an insgesamt acht Proben bestätigt werden.

		Brinellhärte kg/mm²	Suszeptibilität Probe I	Suszeptibilität Probe II
Wolfram	rekristallisiert	220	$6{,}1_3 \cdot 10^{-6}$	$6{,}1_1 \cdot 10^{-6}$
	gehämmert	300	$6{,}0_8$	$6{,}1_6$
Molybdän	rekristallisiert	100	$4{,}3_4$	$4{,}3_4$
	gehämmert	145	$4{,}4_0$	$4{,}4_0$

Neusilber. Von Legierungen nach Gruppe B sei das Neusilber, eine ternäre Kupfer–Zink–Nickel-Legierung, angeführt. Wegen des hohen Nickelgehaltes und der dadurch bedingten Verschiebung der Löslichkeitsgrenze werden bei dieser Legierung im Gegensatz zu Messing (s. oben) vorhandene Eisenzusätze in feste Lösung genommen. Die demgemäß zu erwartende Unabhängigkeit der Suszeptibilität von der Kaltverformung bei einer Neusilberprobe mit absichtlich hohem Eisengehalt (65% Cu, 20% Ni, 12% Zn, 1% Fe, 0,5% Pb, 0,06% Co) konnten die Verfasser einwandfrei bestätigen.

Neusilber	Suszeptibilität
Weich geglüht	$+1{,}6_5 \cdot 10^{-6}$
Hart gewalzt	$+1{,}6_7$

4. Feldabhängigkeit der Suszeptibilität von kaltgerecktem Kupfer. Diese ist als direkter Beweis für die Richtigkeit unserer Auffassung zu betrachten. Den von uns gemessenen Feldverlauf der Suszeptibilität einer Kupferprobe im ausgeglühten Zustand und für zwei verschiedene Reckgrade

zeigt Fig. 4: Entsprechend dem normalen Verhalten der dia- und paramagnetischen Stoffe erweist sich im weich geglühten Zustand, d. h. im Fall der festen Lösung der ferromagnetischen Beimengungen, die Suszeptibilität unabhängig von der Feldstärke. Im kaltgereckten Zustand zeigten dagegen die geringer gewordenen Werte deutlich Feldabhängigkeit, womit im Sinne unserer Erklärung das Auftreten freier ferromagnetischer Partikel in dem kaltgereckten Kupfer als Ursache des Effektes bewiesen ist. Aluminiumproben erwiesen sich dagegen in ihrer Suszeptibilität sowohl weich geglüht als auch hart gezogen stets feldunabhängig.

Ähnliche Erscheinungen einer Feldabhängigkeit der Suszeptibilität wurden vor einer ganzen Reihe von Jahren schon einmal an verschiedenen Metallen (Kupfer und Kupferlegierungen) nach bestimmter Wärmebehandlung beobachtet und seinerzeit als *Metamagnetismus* bezeichnet. Sie konnten von Overbeck gleichfalls auf Eisenbeimengungen zurückgeführt werden.

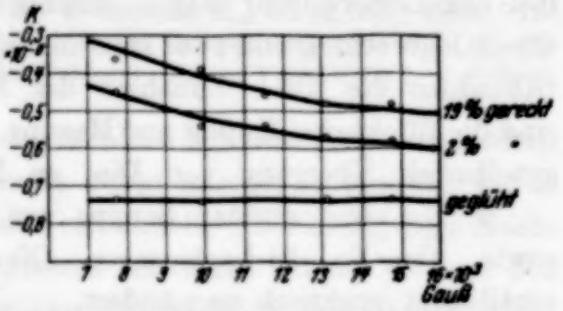


Fig. 4. Feldverlauf der Suszeptibilität von Kupfer im weichen Zustand und für zwei verschiedene Reckgrade.

5. Schlußfolgerung. Zusammenfassend ergibt sich, daß das beim Kaltrecken verschiedener Metalle beobachtete magnetische Verhalten in fast allen Fällen den Voraussagen des vorliegenden Erklärungsversuches, der die Effekte auf eine sekundäre Ursache zurückführt, entspricht, während die anderen Deutungsversuche[1]) den Erscheinungskomplex nicht oder nur beschränkt zu erfassen vermögen. Die Richtigkeit der in Abschnitt 2 entwickelten Auffassung dürfte somit bewiesen sein. Es folgt weiterhin auf Grund der Beobachtungen an Metallen nach Gruppe B (S. 576), daß ein wahrer Einfluß der plastischen Verformung auf die dia- und paramagnetische Suszeptibilität, der auf Grund einer Elektronen- bzw. Gittertheorie des metallischen Zustandes zu verstehen wäre — falls überhaupt vorhanden —, nicht beträchtlich sein kann und die Versuchsgenauigkeit unserer Messungen (etwa 1 bis 2%) nicht übersteigt. Die wenigen Beobachtungen, die mit der entwickelten Auffassung nicht verträglich sind[2]), vermögen diese Folgerung vorläufig nicht ernstlich zu erschüttern.

---

[1]) Nur der von W. Gerlach vorgeschlagene Deutungsversuch dürfte in manchen Fällen neben dem unsrigen zu berücksichtigen sein.

[2]) Es handelt sich hierbei um die Beobachtungen von Honda und Shimizu an Molybdän, Platin, Barium u. a., die jedoch weiterer Untersuchung bedürfen.

Für freundliche Überlassung von Versuchsproben haben wir zu danken der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Pforzheim, Herrn Dr. Friederich (Osram-Gesellschaft, Berlin) und Herrn Dr. Blumenthal, Berlin. Die Untersuchung wurde gefördert durch Bereitstellung eines Sachkredites durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der wir ebenso wie Herrn Dr. Steinhaus für ihr freundliches Interesse danken möchten.

Zusammenfassung.

An einer Reihe von Metallen und Legierungen wird der Einfluß plastischer Verformung auf die dia- bzw. paramagnetische Suszeptibilität untersucht.

1. Eine erste Gruppe von Metallen, wie Cu, Ag, Bi, Pb, ferner Messinge (Cu—Zn-Legierungen) zeigen erhebliche Änderungen der Suszeptibilität durch Kaltrecken, und zwar stets im Sinne zunehmender Magnetisierbarkeit (Abnahme des Dia-, Zunahme des Paramagnetismus); besonders stark sind die Effekte bei Kupfer und Messing, bei denen durch die Kaltverformung gewöhnlich Übergang von Dia- zu Paramagnetismus beobachtet wird.

2. Bei einer zweiten Gruppe von Metallen, wie Al, Au, Zn, W, Mo, sowie Cu—Zn—Ni-Legierungen (Neusilber) blieb dagegen die Suszeptibilität praktisch ungeändert.

3. Die beobachteten Änderungen beruhen auf sekundärer Einwirkung von geringfügigen ferromagnetischen Beimengungen (insbesondere von Eisen), wie solche auch in den reinsten Metallproben vorhanden sind. Notwendige Bedingung ist eine bei Zimmertemperatur verschwindend geringe Löslichkeit einer ferromagnetischen Phase, starker Anstieg der Löslichkeitskurve mit wachsender Temperatur und beim Abkühlen der Probe Bildung einer übersättigten festen Lösung. Durch das Kaltrecken wird die Einstellung des Gleichgewichts erzwungen, das überschüssige Eisen scheidet sich in Form freier ferromagnetischer Partikel aus und bewirkt so die beobachtete Änderung der Suszeptibilität. Diese Bedingungen sind bei Gruppe 1 erfüllt, nicht aber bei 2. Die Richtigkeit der Auffassung wird bewiesen durch das verschiedene Verhalten der beiden Gruppen, die Abhängigkeit des Effektes vom Fe-Gehalt, den Sättigungscharakter der Verformungs-Suszeptibilitätskurven und den Nachweis der Feldabhängigkeit der Suszeptibilität im Fall von kaltgerecktem Kupfer.

4. Eine „wahre", elektronentheoretisch zu deutende Strukturempfindlichkeit des Dia- und Paramagnetismus gegenüber der plastischen Verformung liegt — falls überhaupt vorhanden — bei den gemessenen Stoffen unter der Grenze der Versuchsgenauigkeit.

Das Ionisationsvermögen künstlicher H-Strahlen.

Von **K. Diebner** in Halle.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1932.)

Die Al-Messungen von K. Diebner und H. Pose und die Fluormessungen von H. Pose werden bezüglich des Ionisationsvermögens der erzeugten Protonen ausgewertet und die differentielle Ionisation in Abhängigkeit von der Restreichweite untersucht. Es wird gezeigt, daß in der Beziehung zwischen Restreichweite und Geschwindigkeit: $v^z = a\,(R - x)$ für Restreichweiten von 3 cm bis zu etwa 33 cm die Geigersche Beziehung gilt, der Exponent also den Wert $z = 3$ hat. In der Gleichung: $K = K_0\,(R - x)^{2/3}$, die den Zusammenhang zwischen Restreichweite und der Gesamtionisation K eines Protons längs seiner Restreichweite darstellt, wird die Konstante K_0 zu $(2{,}06 \pm 0{,}02) \cdot 10^4$ für CO_2 bestimmt, woraus hervorgeht, daß die Ionisationskonstanten K_0 für H-Strahlen und α-Strahlen innerhalb der Fehlergrenze im Verhältnis 1 : 4 stehen.

Um die bei Zusammenstößen mit α-Strahlen aus dem Kern ausgelösten Protonen durch ihre Ionisationswirkung direkt messen zu können, wurde die von G. Hoffmann und H. Pose[1]) entwickelte Anordnung zum Nachweis von künstlichen Kernumbauprozessen verwandt, bei der die von den einzelnen Protonen beim Durchlaufen einer gasgefüllten Ionisationskammer erzeugten Ionenmengen stoßartige Ausschläge am System des Duantenelektrometers verursachen, welche auf einer Trommel photographisch registriert werden. Bei der Weiterentwicklung der Apparatur durch H. Pose[2]) zeigte sich, daß bei Aluminium und Fluor mehrere wohldefinierte Reichweitengruppen von Protonen auftreten.

Da die Reichweiten der beobachteten H-Strahlen bis über 60 cm betragen, ihre Wege in der Ionisationskammer dagegen nur 1,5 cm, wurde bei der genannten Anordnung die differentielle Ionisation der Protonen in verschiedenen Punkten ihrer Reichweiten gemessen. Bei α-Strahlen nimmt die differentielle Ionisation gegen Ende der Reichweite erheblich zu. Wenn man also H-Strahlen definierter Reichweite beobachtet, ist ein ähnliches Verhalten zu erwarten, und H. Pose[3]) konnte auch schon bei seinen ersten Versuchen einen deutlichen Anstieg des Ionisationsvermögens der Protonen gegen Ende ihrer Reichweite beobachten. Umgekehrt liefert ein solches Verhalten eine wesentliche Stütze für die Existenz der Reichweitengruppen, und dieses Argument ist dann später von W. Bothe[4])

---

[1]) G. Hoffmann u. H. Pose, ZS. f. Phys. **56**, 405, 1929.
[2]) H. Pose, ebenda **60**, 156, 1930; **64**, 1, 1930; **72**, 528, 1931.
[3]) H. Pose, ebenda **64**, 16, 1930.
[4]) W. Bothe, ebenda **63**, 381.

und J. Chadwick[1]) zur Veranschaulichung der von ihnen bei verschiedenen Elementen beobachteten Protonengruppen angewandt worden.

Die weitere Verfeinerung der Versuchsbedingungen, insbesondere in der kürzlich publizierten Arbeit von K. Diebner und H. Pose[2]), ermöglicht es nun, mit einer erheblichen Genauigkeit das Ionisationsvermögen von Protonen in Abhängigkeit von ihrer Reichweite zu ermitteln. Das sehr umfangreiche Kurvenmaterial von Messungen an Protonen aus Al in der eben genannten Abhandlung wurde zu diesem Zweck ausgewertet. Es standen außerdem noch die Daten der Fluoruntersuchungen von H. Pose[3]) zur Verfügung.

Experimentelle Anordnung.

1. Apparatur. Die im wesentlichen schon von H. Pose[4]) beschriebene Ionisationskammer (Fig. 1) ist unter dem Gesichtspunkt gebaut, daß die innerhalb eines gewissen Öffnungswinkels eintretenden H-Strahlen möglichst gleich lange Ionisationsstrecken zurücklegen. Als günstigste Form erwies sich ein Kegelstumpf. Die obere Grundfläche diente dem Eintritt der zu beobachtenden H-Teilchen und war mit einer Nickelfolie verschlossen, während die untere Fläche kugelförmig ausgebildet wurde. Der Aufsatz Z konnte evakuiert werden. Er enthielt das Präparat P und in einem wählbaren Abstand die zu zertrümmernde Al-Folie S. Zwischen Al-Folie und Kammeröffnung wurde die jeweilige Sekundärabsorption gebracht, die aus

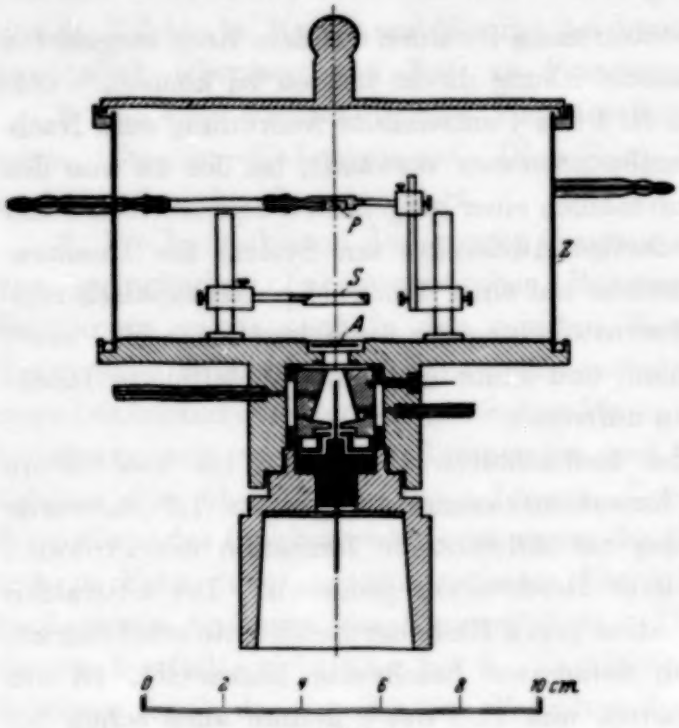


Fig. 1.

[1]) J. Chadwick, J. E. R. Constable u. E. C. Pollard, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 463, 1931.
[2]) K. Diebner u. H. Pose, ZS. f. Phys. **75**, 753, 1932.
[3]) H. Pose, ebenda **72**, 528, 1930.
[4]) H. Pose, ebenda **64**, 1, 1930.

einem Satz Glimmerfolien bestand. Die Innenelektrode der Ionisationskammer ist auf möglichst kurzem Wege durch ein evakuierbares Zwischenstück zum System des Elektrometers geführt. Die Ladungsempfindlichkeit war bei einem Skalenabstand von etwa 2 m auf 3140 Elementarquanten pro Millimeter Ausschlag eingestellt und gestattet bei einer abgeschiedenen Ionenmenge zwischen 6000 und 18000 Elementarquanten eine genaue Messung der Einzeleffekte.

Da außer einer wohldefinierten Ionisationsstrecke in der Kammer zur Aufnahme einer sogenannten Braggschen Kurve für H-Strahlen scharf begrenzte Protonenreichweiten erforderlich sind, wurden die experimentellen Einflüsse, welche nach den Ausführungen von H. Pose[1]) eine Verwaschung der Reichweitengruppen bedingen, weitgehend eliminiert.

2. Meßmethodik. Die auf der rotierenden Registriertrommel photographierten Ausschläge der einzelnen H-Strahlen zeigt z. B. das Registrierblatt in Fig. 4, bei dem die Ausschläge in der Ordinatenrichtung erfolgen. Da das Blatt 1 eine Gesamtregistrierdauer von etwa 3 Stunden umfaßt, die Einstelldauer des Elektrometers jedoch nur 30 Sekunden beträgt, haben die durch die H-Strahlionen verursachten Systembewegungen bei der geringen Umlaufsgeschwindigkeit auf dem Photogramm einen stoßartigen Charakter und sind von einem geschulten Auge leicht von den Störstellen zu unterscheiden. Aber auch ungeübte Beobachter geben beim Auszählen einer solchen Registrierung eine Stoßzahl an, die unterhalb $\pm 5\%$ schwankt.

Das Registrierblatt enthält insgesamt 46 Stöße, von denen neben den nahezu gleich langen H-Teilchen auch längere Teilchen auftreten, die von der natürlichen Verseuchung herrühren. Unter Abzug dieses Effektes, der sich auf 1,4 Teilchen pro Stunde beläuft, ergeben sich für die Registrierung, die einer Sekundärabsorption von 24,6 cm in Fig. 6 entspricht, 15 H-Teilchen pro Stunde.

Bei der Verwendung nahezu β- und γ-strahlfreier Präparate bedeutet die kleine unregelmäßige Bewegung des Lichtzeigers keine Beeinträchtigung der einzelnen Stöße. Schwieriger liegt der Fall, wenn das Poloniumpräparat einen hohen Gehalt an RaD aufweist; dann kann die Schwankung durch die β-Strahlung so erheblich werden, daß die Ermittlung der Ionenwerte der einzelnen Stöße unsicher wird, im Extremfall sogar die Schwankungseffekte von denen der H-Strahlen in ihrer Größe nicht mehr zu unterscheiden sind. Der Vorzug der angewandten Meßmethode liegt nun darin, daß man Gelegenheit hat, sofort aus dem Kurvenbild den

[1]) H. Pose, ZS. f. Phys. **72**, 528, 1931.

Einfluß der Fehlstrahlung zu erkennen, da die stoßartigen Ausschläge sich nur von einem ruhigen Untergrund deutlich abheben. Ebenso läßt sich jede andere Schwankung und Störung feststellen. Da die Registrierkurven jedoch ausnahmslos den ruhigen Verlauf hatten, den Fig. 4 zeigt, und der bei höheren Sekundärabsorptionen noch ausgeprägter wird, geht hervor, daß das Präparat weitgehend frei von RaD-Gehalt war. Ein schwacher, gleichmäßiger Restgang, herrührend von sekundären β-Strahlen, welche durch die Aktivität der Umgebung und der Kammer aufgelöst wurden, ließ sich leicht kompensieren. Die Größe dieses Kompensationsstromes betrug etwa 50000 Elementarquanten pro Stunde.

Wie aus Fig. 4 ersichtlich ist, bewirken die einzelnen Stöße, daß die Lichtmarke je nach der stündlichen Ausbeute in 2 bis 6 Stunden über die Registriertrommel geführt wird. Um also eine ununterbrochene Registrierdauer von etwa 12 Stunden zu ermöglichen, mußte teilweise überkompensiert werden, so daß, wie man aus der Figur erkennt, ein Gang in einer zur Stoßrichtung entgegengesetzten Richtung mit kleinem Winkel gegen die Abszissenachse auftritt. Bei der geringen Überkompensation und der verhältnismäßig kurzen Einstelldauer des Elektrometers wird dadurch die Stoßlänge in keiner Weise beeinflußt.

Besonderes Augenmerk ist auf die Ausmessung der Stoßgrößen zu legen, da subjektive Beeinflussungen möglichst ausgeschaltet sein müssen. Ein erstes Mittel hierzu bietet die Verwendung des Stechzirkels, wo Längeneinstellung und -ablesung getrennt behandelt werden. Auf derselben Grundlage, mit dem Vorteil völliger Unabhängigkeit der Ausmessung von der Erwartung und der Möglichkeit einer weit objektiveren Mittelwertsbildung, beruht ein von G. Hoffmann eigens zum Zwecke der Auswertung der Registrierkurven konstruierter Meßapparat, der schon von H. Ziegert[1]) beschrieben wurde, in Fig. 2 jedoch noch einmal skizziert werden soll. Das Registrierblatt wird auf den Zylinder W aufgespannt, so daß Zeit- und Achsenrichtung übereinstimmen. Während sich nun die Achse A mit dem Zylindersektor M und seinem Gegengewicht G in der Nullstellung befindet, die durch einen Anschlag K begrenzt wird, stellt man die Spitze S des Läufers L durch Drehen der Walze bei R und damit des Registrierblattes auf den Anfangspunkt einer Stoßbewegung ein und markiert mittels des Tasters T durch den Farbstift F einen Nullpunkt. Von H aus werden M und W zusammen gedreht, bis der Stift S auf dem Endpunkt der Stoßbewegung eingestellt ist, der nun ebenfalls markiert wird. Da der Radius des Zylindersektors zehnmal so groß ist wie der von W, ergibt sich eine

[1]) H. Ziegert, ZS. f. Phys. **46**, 668, 1928.

zehnfache Vergrößerung des ursprünglichen Ausschlages. Der Farbstift F wird bei jedem Tastendruck automatisch verschoben, so daß ein Zusammenfallen der Marken vermieden ist. Das Ergebnis der Auswertung bekommt man erst nach der Ausmessung zu Gesicht. Eine solche Punktierung ist z. B. in Fig. 7 für Reg.-Bl. Nr. 4 + 5, das einer Meßreihe mit einer Primärenergie zwischen 3,7 und 3,2 cm entnommen ist und eine Registrierdauer von 10,5 Stunden umfaßt, zu sehen. Jeder Punkt entspricht einem Elektrometerausschlag und das ganze Blatt einer bestimmten Sekundärabsorption der Absorptionskurve in Fig. 6, die für verschiedene Intervalle der Primärenergie aufgenommen ist. Man erkennt deutlich die Häufungsstellen der

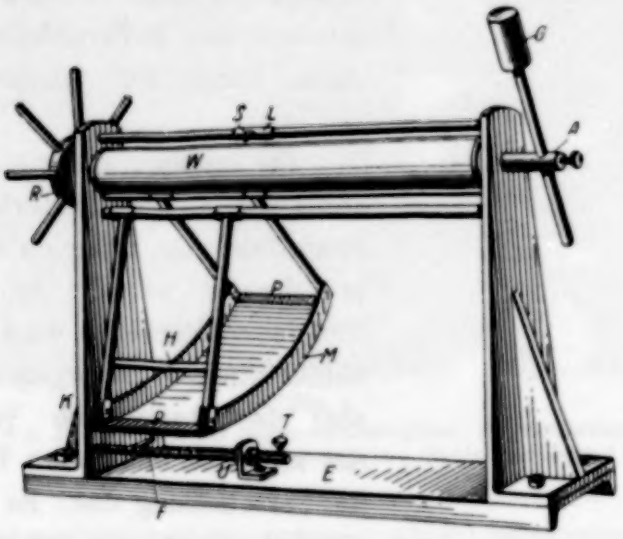


Fig. 2.

Stoßgrößen und hat einen guten Überblick über die Verteilung der Teilchenzahlen in einzelne Klassen, wenn sie in bezug auf ihre Ionenmengen zahlenmäßig geordnet werden.

Da die H-Strahlen eine Menge von gleichartigen Objekten darstellen, können sie als Elemente eines Kollektivgegenstandes aufgefaßt und nach den Gesetzen der Kollektivmeßlehre behandelt werden. Das ordnende Merkmal, die jeweilige Ionenmenge, ist das Argument des Kollektivgegenstandes und soll durch die veränderliche Zahl x gekennzeichnet sein. Die Argumente der Urliste (Fig. 7) werden also in gleich große Intervalle eingeteilt, deren Breite je eine Ionenmenge von 3140 Elementarquanten umfaßt und die groß genug sind, um den relativen Fehler der Besetzungszahl in den einzelnen Klassen möglichst klein zu machen[1]). In Fig. 7 sind jedem

[1]) H. Pose, ZS. f. Phys. **64**, 6, 1930.

Wertintervall die absoluten Häufigkeiten z_i der ihm angehörenden Elemente zugeordnet. Werden nun noch die Argumentintervalle in der natürlichen Reihenfolge ihrer Ionenmengen auf die Abszissenachse abgetragen und die zugehörigen Lote von der Länge z_i errichtet, so entsteht als Verteilungsbild die anschauliche treppenförmige Verteilungskurve in Fig. 3.

Zu beachten ist, daß mit dem Meßapparat sowohl H-Teilchen als auch α-Teilchen ausgewertet werden, wovon die letzteren auf natürliche Verseuchung des Kammermaterials zurückzuführen sind. Um beide Effekte trennen zu können, müssen Registrierungen ohne Präparat vorgenommen werden; der H-Strahleffekt ergibt sich dann durch Subtraktion beider Statistiken.

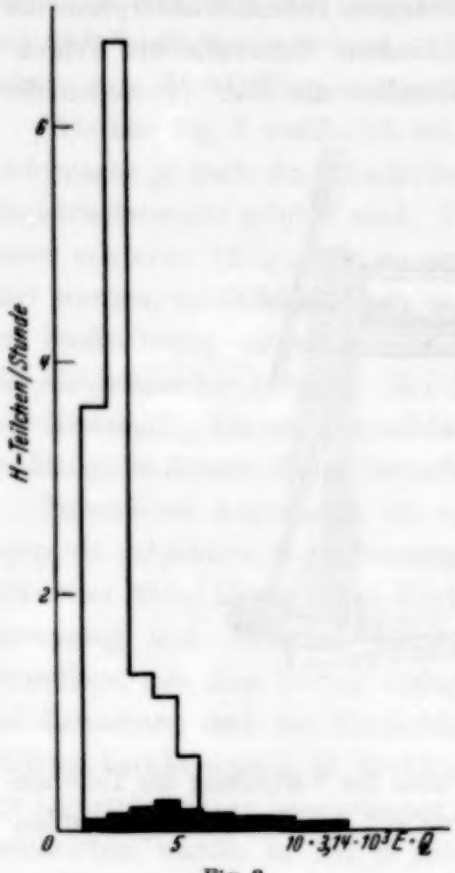


Fig. 3.

Der schwarz ausgefüllte Teil in Fig. 3 stellt die Stoßgrößenverteilung für den Resteffekt dar, der sich auf 1,4 Teilchen pro Stunde belief. In den folgenden Verteilungskurven wird die Summe beider Effekte wiedergegeben; sie stellen also die statistische Verteilung über die zu untersuchenden H-Strahlen und die Verseuchung dar. Es empfiehlt sich nämlich nicht, die Subtraktion in den einzelnen Klassen auszuführen, weil der relative Fehler zu groß ist, sondern nach einem speziell auf diese Methode angewandten Rechenverfahren[1]) die Mittelwertbildung für die Ionenmengen der Verseuchung, und Verseuchung + H-Strahleffekt *gesondert* vorzunehmen und dann erst zu subtrahieren.

Ermittlung des Ionisationsvermögens. Im folgenden sei das zur Gewinnung einer vollständigen H-Strahlabsorptionskurve und den dazugehörigen Ionenwerten notwendige Auswertungsverfahren für ein Beispiel durchgeführt, und zwar für zwei H-Strahlgruppen, die durch unabgebremste Po-α-Strahlen in einer Al-Folie von 4,2 mm Luftäquivalent erzeugt werden. Zunächst wird für jeden Absorptionspunkt eine Registrierung von genügender Zeitdauer aufgenommen, so daß der Registrierstreifen etwa

[1]) K. Diebner, Ann. d. Phys. **10**, 958, 1930.

100 H-Strahlstöße aufweist. Fig. 4 zeigt zwei Registrierblätter, die Sekundärabsorptionen von 24,6 und 28,7 cm entsprechen. In der Registrierung I

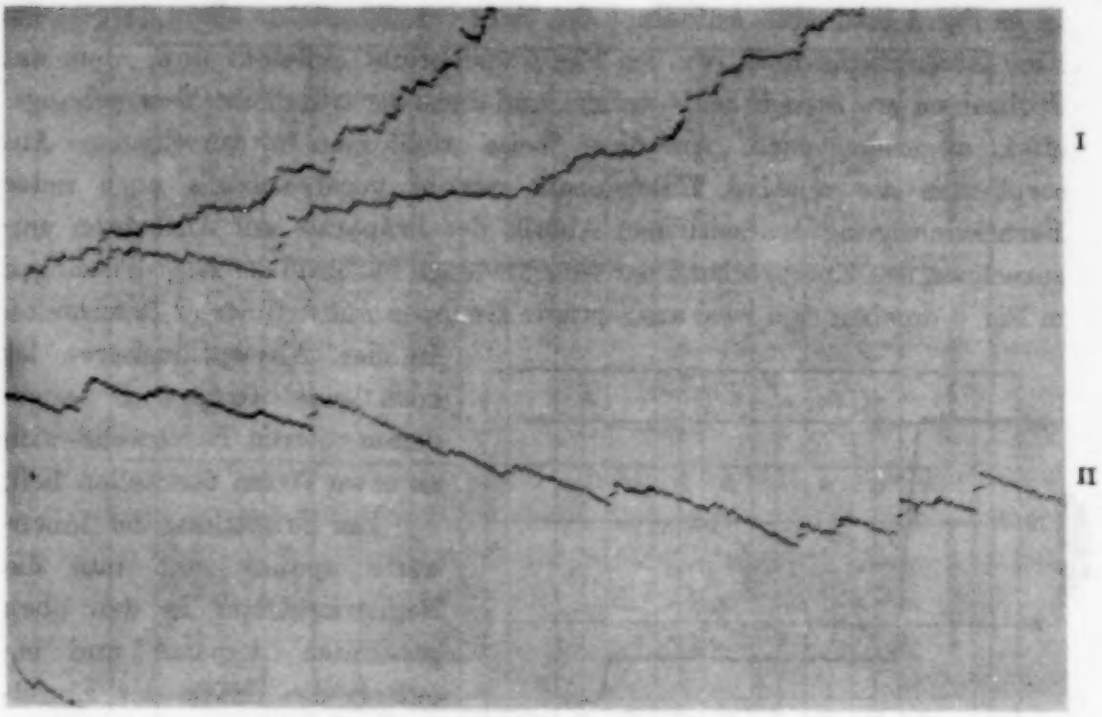


Fig. 4.
I. Gruppe $A + B + C$: 24,6 cm Sekundärabsorption, Registrierdauer 2,9 Std.
II. Gruppe $C + D$: 28,7 cm Sekundärabsorption, Registrierdauer 2,4 St.

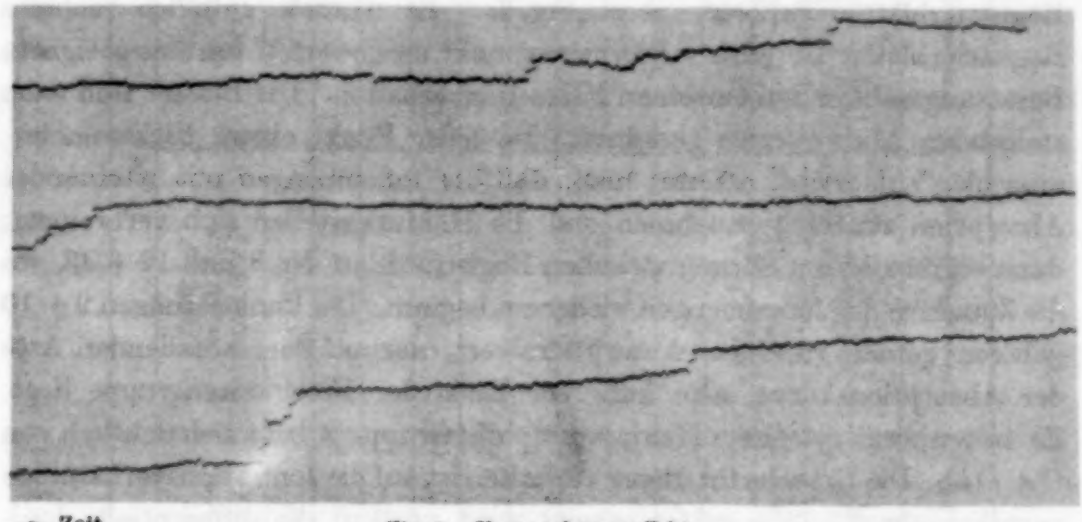


Fig. 5. Verseuchungseffekt.

treten die Gruppen $A + C + D$ auf, in II dagegen nur noch $C + D$. Man erkennt deutlich die plötzliche Änderung der Teilchenzahl. Die obere

Registrierung umfaßt eine Registrierdauer von 2,9 Stunden mit 46 Teilchen (durch Striche markiert), die untere eine solche von 2,4 Stunden mit insgesamt 13 Teilchen. Zum Vergleich der Registrierblätter untereinander ist in Fig. 5 noch eine Aufnahme des Verseuchungseffekts allein dargestellt. Eine Absorptionskurve, wie sie Fig. 6 wiedergibt, entsteht nun, wenn auf Stoßzahlen pro Stunde umgerechnet und dann der stündliche Verseuchungseffekt abgezogen wird. Auf diese Weise erhält man für verschiedene Absorptionen die relative Teilchenzahl, welche gegebenenfalls noch unter Berücksichtigung des zeitlichen Abfalls des Präparats auf Ausbeuten umzurechnen ist. Entsprechend der verschiedenen Stoßzahl der Registrierungen in Fig. 4 ergeben sich zwei ausgeprägte Gruppen mit definierter Reichweite.

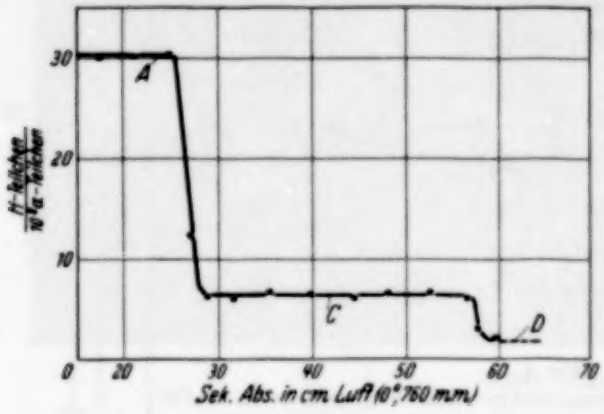


Fig. 6.

In der Absorptionskurve ist noch eine Gruppe D angedeutet, deren Reichweite sich zu etwa 70 cm feststellen ließ.

Zur Ermittlung der Ionenwerte spannt man nun die Registrierblätter in den oben genannten Apparat und ermittelt die Größe der Einzelstöße. Das Aussehen der Punktierungen, zu denen auch die Auswertungen der obigen Registrierblätter gehören, zeigt Fig. 7. Es wurden zuweilen mehrere Registrierblätter für einen Absorptionspunkt ausgewertet, um eine geeignete Besetzungszahl in den einzelnen Klassen zu erhalten. Die Blätter sind nach steigenden Absorptionen geordnet. Da jeder Punkt einem Elektrometerausschlag entspricht, erkennt man, daß die Ionenmengen mit wachsender Absorption zunächst zunehmen und die Häufungsstellen sich verbreitern; dann ergibt sich ein Sprung zwischen Registrierblatt Nr. 8 und 12 + 43, wo die Zunahme der Ionenmengen wiederum beginnt. Die Punktierungen 9 + 10 gehören gerade zu einem Absorptionswert, der auf dem abfallenden Aste der Absorptionskurve, also kurz vor Ende der Reichweitengruppe liegt. Es treten zwei getrennte Maxima auf; die Gruppe A hebt sich deutlich von $C + D$ ab. Die Ursache für dieses Verhalten ist auf die Ionisationsverhältnisse zurückzuführen. Wie später gezeigt wird, verläuft die differentielle Ionisationskurve anfangs nahezu parallel der Abszisse und steigt erst gegen Ende der Reichweite an. Da nun für jeden Absorptionspunkt die Summe aller folgenden Gruppen gemessen wird, resultiert gegen Ende einer Protonengruppe

eine Verbreiterung der Häufungsstellen, weil die ihr zugehörigen H-Strahlen größeres Ionisationsvermögen besitzen, das rascher ansteigt als bei den anderen Gruppen, wo man noch weit vom Ende der Reichweite entfernt ist.

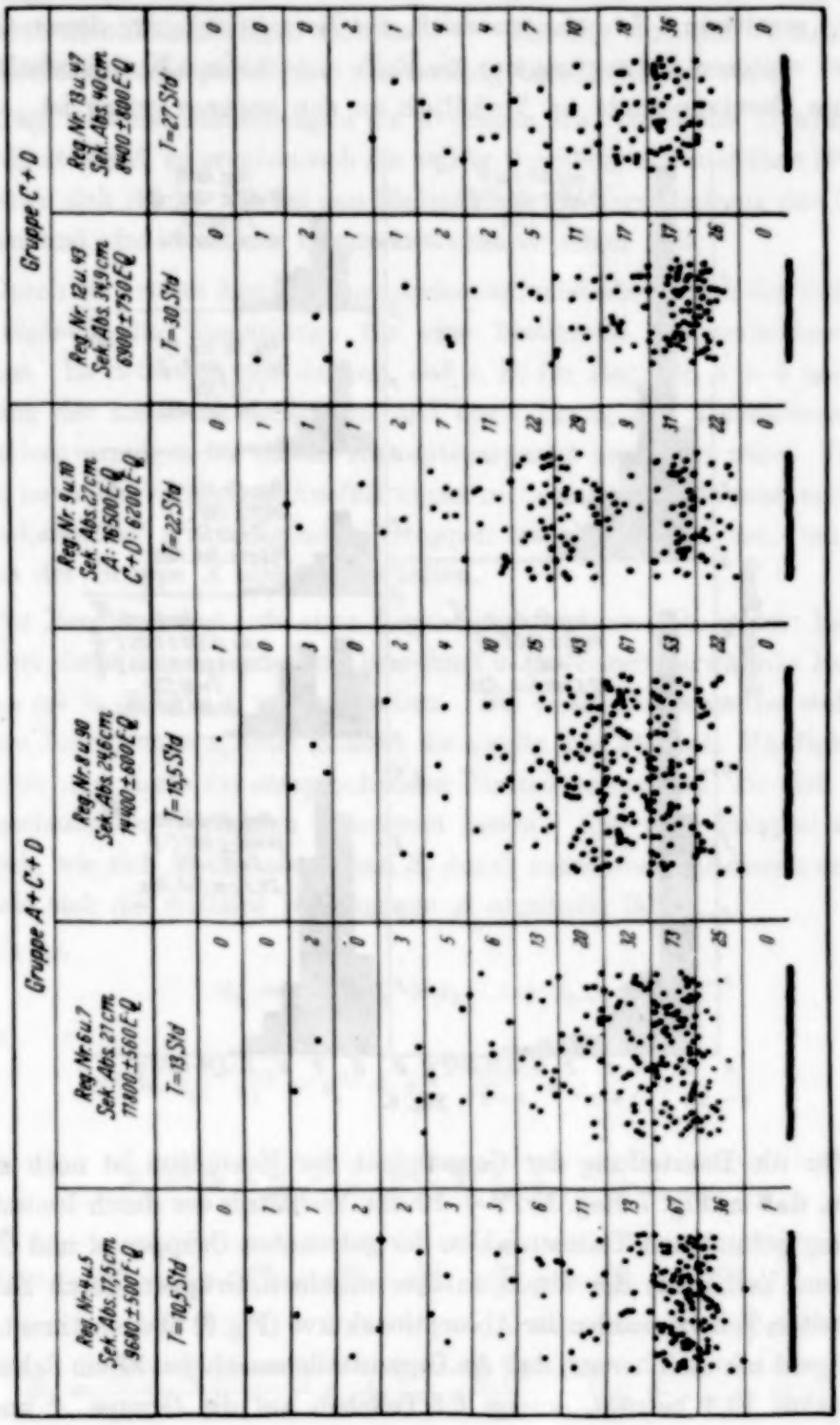


Fig. 7.

Nachdem die Gruppen A und $C + D$ getrennt sind, setzt sich der Ionisationsprozeß der letzteren beiden allein fort, bis schließlich nur D übrigbleibt. Obwohl das Ende der Reichweite von D nicht genau gemessen werden konnte, lassen sich die Ionenmengen doch einigermaßen richtig ermitteln. Im übrigen spielt die Berücksichtigung dieser Gruppe bei der weiteren Auswertung nur die Rolle eines kleinen Korrektionsfaktors, da ihre Besetzungszahl im Verhältnis zu den anderen gering ist.

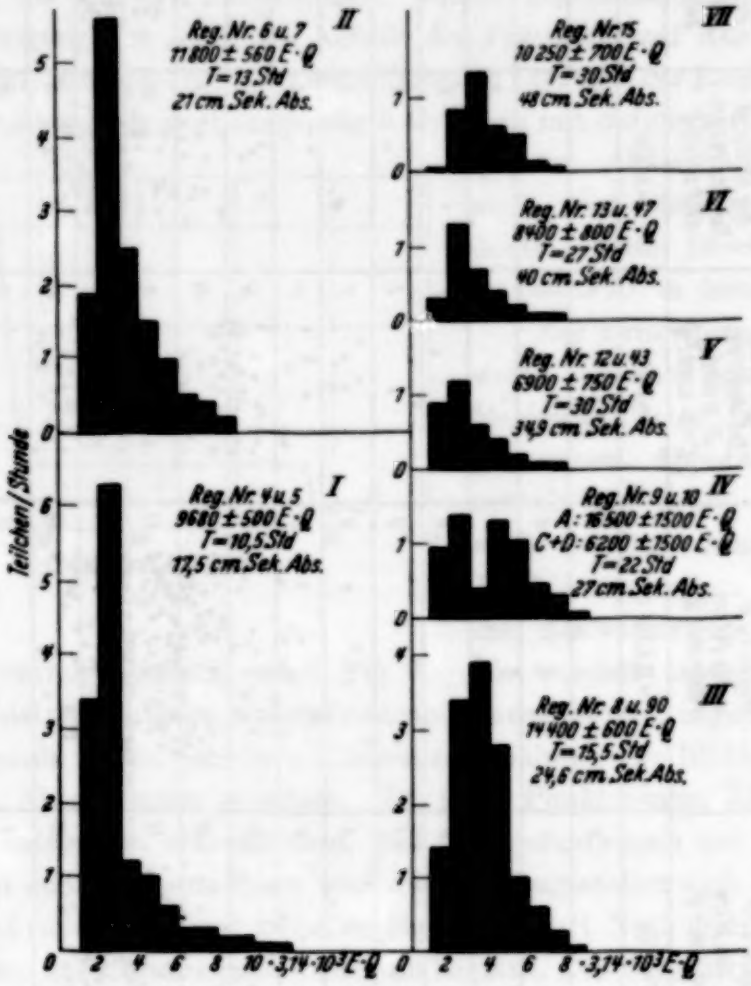


Fig. 8.

Für die Beurteilung der Genauigkeit der Messungen ist noch zu beachten, daß in Fig. 7 Reg. Nr. 9 + 10 das Verhältnis der durch Ionisationsmessung gefundenen Teilchenzahlen der getrennten Gruppen A und $C + D$ mit dem Verhältnis der direkt in den einzelnen Gruppen durch Zählung ermittelten Teilchenzahlen der Absorptionskurve (Fig. 6) übereinstimmt. Aus Fig. 6 geht nämlich hervor, daß die Gesamtteilchenzahl bei 27 cm Sekundärabsorption 12,4 beträgt, wovon 6,3 Teilchen auf die Gruppe A und 6,1

auf $C + D$ entfallen. Die Auswertung dieser Registrierung bezüglich der Ionenmengen ist nun in Fig. 7 Reg. Nr. 9 + 10 dargestellt. Vergleicht man die eben gefundenen Besetzungszahlen mit den Punktmengen der Häufungsstellen für A und $C + D$, so ergibt sich dasselbe Verhältnis. Die gestreuten Ionenmengen außerhalb der Maxima sind auf Verseuchung zurückzuführen, die ja bei der Auswertung berücksichtigt wird.

Trägt man die Ionenmengen als Abszissen, die stündliche Teilchenzahl als Ordinaten auf, so ergeben sich die zu Fig. 9 gehörigen Statistiken (Fig. 8), aus denen sich ebenso wie bei den Meßblättern die Verschiebung der Ionenmengen und eine deutliche Gruppenstruktur ersehen läßt.

Durch die Art des Auswertungsmechanismus ist aber neben der Teilchenzahl zugleich die Ionenmenge für eine bestimmte Sekundärabsorption bekannt. Es ließe sich nun denken, daß z. B. für Reg. Nr. 4 + 5 nach Ermittlung der mittleren Ionisation und nach Abzug der Verseuchung das Ionisationsvermögen für diesen Absorptionspunkt bestimmt wäre. Das ist jedoch nach den vorherigen Ausführungen nicht angängig, da man noch den Ionisationseffekt aller folgenden Gruppen zu eliminieren hat, um denjenigen der Gruppe A allein zu erhalten.

Die Berechnung würde etwa folgendermaßen vor sich gehen: Es wird zunächst die mittlere Ionisation berechnet. Das bereits erwähnte Rechenschema ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Die erste Vertikalreihe stellt die mittlere Ionenmenge x_i einer Klasse, die zweite ihre absolute Häufigkeit z_i, die dritte und vierte die entsprechenden Partialsummen dar, die sich durch ein mechanisches Verfahren berechnen lassen. Aus dem Beispiel ist ersichtlich, wie sich die Totalsummen S_i durch sukzessives Addieren ergeben und wie sich die mittlere Ionenmenge A ermitteln läßt.

Es ist

$$s_0 = z_1 + z_2 + z_3 \ldots + z_{k-1},$$

ferner

$$s_1^{(1)} = z_1; \quad s_2^{(1)} = s_1^{(1)} + z_2; \quad s_{k-2}^{(1)} = s_{k-3} + z_{k-2}$$

und

$$S_1 = (k-2)\, z_1 + (k-3)\, z_2 + \ldots + z_{k-2},$$

ebenso

$$s_k^{(2)} = z_1; \quad s_2^{(2)} = s_1^{(2)} + s_2^{(1)}; \quad s_{k-3}^{(2)} = s_{k-4}^{(2)} + s_{k-3}^{(1)}$$

und

$$S_2 = \frac{(k-2)\,(k-3)}{2} z_1 + \frac{(k-3)\,(k-4)}{2} z_2 + \ldots + z_{k-3}$$

x_{k-1} ergibt den mittleren Ionenwert $A \cdot \eta_1^2$ und η_2^2 dienen lediglich der Berechnung des mittleren Fehlers.

Tabelle 1. Reg. Nr. 4 + 5.

x_i 3,14 · 10 E.-Q.	z_i	$i^{(1)}$	$i^{(L)}$
0,5	1	1	1
1,5	36	37	38
2,5	67	104	142
3,5	13	117	259
4,5	11	128	387
5,5	6	134	521
6,5	3	137	658
7,5	3	140	798
8,5	2	142	940
9,5	2	144	
10,5	1		
11,5	1		
	146	1084	3744

$$m = \sum z_i = 146$$

$$S_0^- = 146 - 1 = 145 \qquad \eta_1 = -\frac{S_0^- + S_1^-}{m} = -\frac{1229}{146} = -8{,}415$$

$$S_1^- = 1084 \qquad \eta_1^2 = 70{,}8$$

$$S_2^- = 3744 \qquad \eta_2^2 = \frac{2S_2^- + 3S_1^- + S_0^-}{m} = \frac{10\,885}{146} = 74{,}5.$$

$$A = (11{,}5 - 8{,}415) \cdot 3140 \text{ E.-Q.} = 3{,}083 \cdot 3{,}14 \cdot 10^3 \text{ E.-Q.} = 9680 \text{ E.-Q.}$$

$$\mu_2^2 = \eta_2^2 - \eta_1^2 = 3{,}7 \quad \mu_2 = 1{,}92.$$

Der mittlere Fehler μ_x des arithmetischen Mittels aus dem mittleren Fehler μ_2 einer Beobachtung ergibt sich zu

$$\mu_x = \frac{1{,}92}{\pm\sqrt{146}} \cdot 3{,}14 \cdot 10^3 \text{ E.-Q.} = \pm 500 \text{ E.-Q.}$$

Der wahre Ionenwert liegt also innerhalb der hiedurch bestimmten Grenzen $A = 9680 \pm 500$ Elementarquanten.

Weit einfacher gestaltet sich allerdings das Verfahren der Mittelwertsbildung ohne Fehlerrechnung. Bezeichnet man mit N_i die Teilchenzahl in den einzelnen Klassen, mit J_i ihre mittleren Ionenmengen, so ergibt sich die einfache Beziehung für den Schwerpunkt der Verteilungskurven (Fig. 5):

$$A = \frac{\sum N_i J_i}{\sum N_i}.$$

Mit Abzug der Verseuchung, deren Mittelwert A sich auf 16000 Elementarquanten beläuft, resultiert unter Berücksichtigung der stündlichen Teilchenzahlen ein mittlerer Ionenwert von 8900 Elementarquanten. Jetzt sind noch die Anteile der Gruppen C und D zu eliminieren, so daß sich bei einer stündlichen Besetzung von 2 Teilchen in C und 0,8 in D für Gruppe A eine mittlere Ionenmenge von 9490 Elementarquanten berechnet. Wendet man nun die Theorie von Jaffé auf H-Strahlen an, so zeigt sich, daß bei den angewandten Feldstärken mit einer Sättigung von etwa 95% zu rechnen ist, und es ergibt sich unter Berücksichtigung des Sättigungsverzuges eine abgeschiedene Ionenmenge von 9680 Elementarquanten. Das heißt also, ein Proton der Gruppe A erzeugt bei einer Sekundärabsorption von 17,5 cm, also einer Restreichweite von 7,5 cm, auf einer 1,5 cm langen Wegstrecke in CO_2 durchschnittlich 9680 Elementarquanten. Auch die folgenden Ionenmengenangaben sind alle auf Sattwerte reduziert.

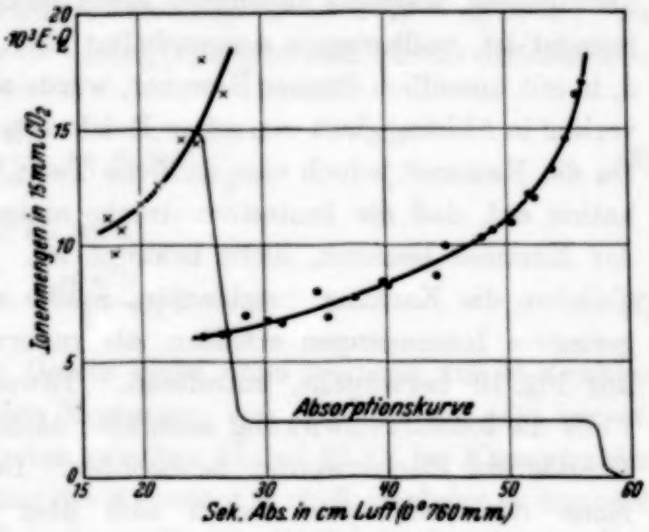


Fig. 9.

In Fig. 9 ist für die Gruppen A und C der nach obigem Schema für jeden Absorptionspunkt berechnete Verlauf des Ionisationsvermögens[1]) gezeichnet, das entsprechend denjenigen für α-Strahlen gegen Ende der Reichweite steil ansteigt. Als Ordinaten sind die Ionenmengen, als Abszissen die H-Strahlabsorptionen in Zentimeter Luft aufgetragen. Die Punkte, welche verschiedenen Meßreihen entnommen sind, streuen nur innerhalb der Fehlergrenze. *Auch für die Gruppe B läßt sich eine solche Ionisationskurve zeichnen.* Diese Kurven unterscheiden sich am Ende der Reichweite von der sogenannten Braggschen Kurve dadurch, daß sie keinen Abfall zeigen, sondern exponentiell ansteigen. Dieses verschiedene Verhalten ist darin bedingt, daß die Braggsche Kurve nicht den Ionenstrom für ein einzelnes Teilchen, sondern das Produkt aus Ionenstrom der Teilchen und Teilchenzahl darstellt. Um nun indirekt auf das

[1]) Ein Ionisationsverlauf, wie ihn J. Chadwick bei einer geringeren Zahl von Meßpunkten findet, konnte nicht bestätigt werden.

Ionisationsvermögen eines einzelnen Teilchens schließen zu können, wird im allgemeinen die Ionisation der emittierten Teilchenzahl proportional gesetzt. Das ist jedoch am Ende der Reichweite nicht mehr angängig. Die Teilchenzahl wird undefiniert, weil die Reichweite streut. Bei der Braggschen Kurve fallen also am Ende der Reichweite einige Teilchen vollkommen aus, und es resultiert hieraus notwendigerweise eine scheinbare Abnahme des Ionisationsvermögens.

Bei unserer Anordnung wird dieser Fehler umgangen, weil *der Ionenstrom für ein einzelnes Teilchen gemessen wird*, und dieser ist auch am Ende der Reichweite wohl definiert. Bei der Untersuchung einzelner Teilchen können eben nur diejenigen beobachtet werden, welche die Kammer noch durchfliegen, während diejenigen, deren Reichweite schon vor der Kammer beendet ist, vollkommen ausgeschaltet sind. Unter idealen Bedingungen, d. h. mit unendlich dünner Kammer, würde also tatsächlich der Ionisationsverlauf in Abhängigkeit von seiner Reichweite bzw. Restreichweite gemessen. Da die Kammer jedoch eine endliche Tiefe besitzt, tritt noch die Komplikation auf, daß die Ionisationsstrecke einiger Teilchen, die ihren Weg in der Kammer beenden, nicht bekannt ist. Bei der Annahme, daß diese Teilchen die Kammer durchlaufen, müßte man am Ende der Reichweite geringere Ionenmengen erhalten, als zu erwarten sind, und das ist, wie aus Fig. 10 hervorgeht, zutreffend. Etwas anderes wäre es, wenn am Ende die Ionisationswirkung nachläßt; dann würde man auch aus diesem Grunde ein Flacherwerden beobachten. Bei unserer Meßgenauigkeit am Ende der Reichweite lassen sich aber in dieser Beziehung keine Schlüsse ziehen.

Durch dieses Verhalten der Ionenkurve werden drei einfache Reichweitengruppen sichergestellt, was in dem Sinne zu verstehen ist, daß sie keineswegs aus Komponenten mit vergleichbarer Intensität zusammengesetzt sein können. Freilich wäre eine schwache Komponente, also nach Art der Feinstruktur, die den Verlauf der hier gefundenen Gruppen nicht beeinflussen würde, durchaus möglich und könnte gegebenenfalls mit sehr starken Präparaten nachgewiesen werden.

Differentielle Ionisation der H-*Strahlen.* Bei den folgenden Betrachtungen ist es zweckmäßig, die Abhängigkeit des Ionisationsvermögens von der Restreichweite $(R - x) = y$ zu betrachten, weil man auf diese Weise unabhängig von den verschiedenen Reichweiten der einzelnen Gruppen wird und die differentielle Ionisation nur als Funktion einer einzelnen Variablen, der Restreichweite, erscheint. Da

nun die Gesamtionisation K eines Protons längs seiner ganzen Reichweite der Energie proportional ist:

$$K = c_1 \frac{m}{2} v^2, \tag{1}$$

so ergibt sich für die differentielle Ionisation:

$$\frac{dK}{dv} = c_1 m v. \tag{2}$$

Unmittelbar den Messungen zu entnehmen ist jedoch nur die Restreichweite $(R - x)$ und damit die differentielle Ionisation pro Restreichweiteneinheit: dK/dy. Es fehlt also noch der funktionale Zusammenhang zwischen Restreichweite und Geschwindigkeit, der ja bei α-Strahlen hinreichend durch die bekannte Geigersche Beziehung: $v^z = a(R - x) = ay$, wo $z = 3$, dargestellt wird. Nach Gleichung (1) ergibt sich für die differentielle Ionisation:

$$\frac{dK}{dy} = c_1 m v \frac{dv}{dy}. \tag{3}$$

Gilt das Geigersche Gesetz, so wird:

$$\frac{dK}{dy} = \frac{c_1 m a^{2/3}}{3} (R - x)^{-1/3}. \tag{4}$$

Nun darf man jedoch dieses Gesetz nicht ohne weiteres auf H-Strahlen übertragen, denn schon aus den Messungen von Gerthsen[1]) geht hervor, daß für geringe Geschwindigkeiten zwischen 20 und 60 kV bei Kanalstrahlen $z = 1{,}5$ zu setzen ist, und da hier der Exponent $Z \neq 3$, erscheint es demnach nicht selbstverständlich, daß andererseits dieses Gesetz für die im Verhältnis zu den α-Strahlen viel schnelleren Protonen gelten muß. Man wird also zunächst einen Zusammenhang der Form

$$v^z = a(R - x) \tag{5}$$

annehmen, mit welcher sich die Gleichung (3) umformen läßt:

$$\frac{dK}{dy} = \frac{c_1 m a^{\frac{2}{z}}}{z} (R - x)^{\frac{2-z}{z}} = \frac{2}{z} K_0 (R - x)^{\frac{2-z}{z}}. \tag{6}$$

Setzt man nun in dieser Beziehung $z = 2$, so heißt das: Die differentielle Ionisation ist unabhängig von der Restreichweite. Diese Annahme läßt sich nun offensichtlich mit der experimentell gefundenen Ionisationskurve in Fig. 10 nicht vereinbaren. Als Abszissen sind hier die Restreichweiten, als Ordinaten die Ionenmengen aufgetragen, welche einen deutlichen An-

[1]) Chr. Gerthsen, Ann. d. Phys. 9, 769, 1931.

stieg nach kleinen Restreichweiten zeigen. Nimmt man andererseits für z Werte $z < 2$ an, so würde sich nach Gleichung (6) eine Zunahme der differentiellen Ionisation mit wachsender Restreichweite ergeben, d. h. die

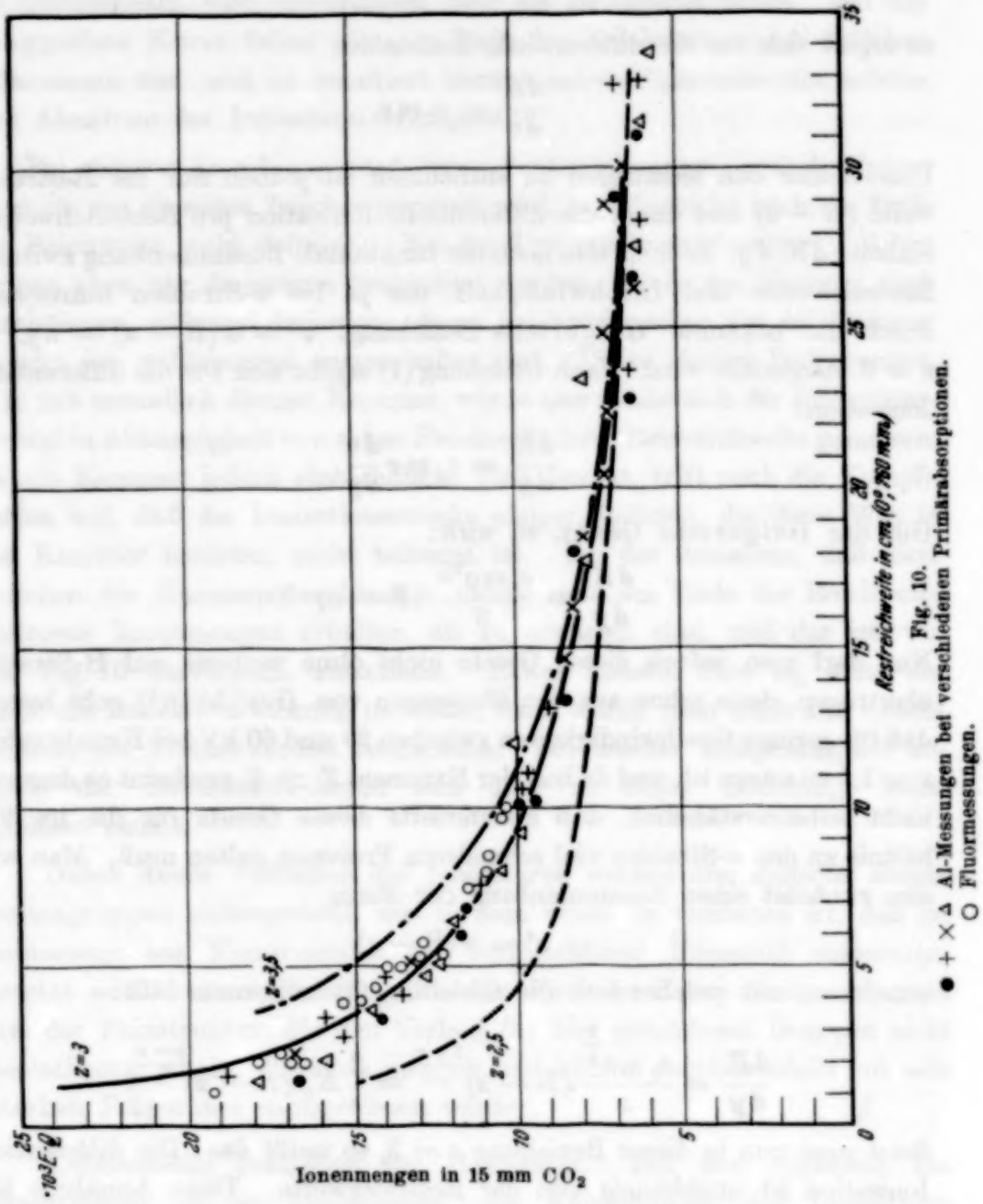


Fig. 10.

größeren Energieverluste finden auf dem ersten Teil der Bahn statt. Aber auch diese Annahme läßt sich mit Fig. 10 nicht vereinbaren. Alle Werte $z \leqq 2$ scheiden demnach von vornherein aus, und es bleiben nur solche $z > 2$ zu untersuchen, da die Ionisation mit wachsender Restreichweite

kleiner wird. Dieses Ergebnis steht in Analogie zu den α-, β- bzw. Kathodenstrahlen.

Um die Gesetzmäßigkeit des Ionisationsvermögens in Abhängigkeit von der Restreichweite $(R - x)$ zu finden, wurde der experimentelle Verlauf zunächst entsprechend Gleichung (6) mit den theoretischen Kurven

$$\frac{dK}{dy} = f(R - x)^{\frac{2-z}{z}}$$

für $z = 2{,}5$, 3 und 3,5 verglichen. Da für große Restreichweiten die Werte weniger streuen, ist als gemeinsamer *Bezugspunkt* $(R - x) = 30$ cm gewählt. Die Ursache der geringeren Streuung liegt in der endlichen Tiefe der Kammer, die für kleiner werdende Restreichweiten mit diesen immer mehr vergleichbar wird. Außerdem machen sich die durch Reichweitestreuungen verursachten Inhomogenitäten in der Ionisation am Ende der Reichweite stärker bemerkbar.

Erwähnt werden muß noch, daß in Fig. 10 entsprechend der Versuchsbedingungen das Ionisationsvermögen pro 1,5 cm als Funktion der Restreichweite aufgetragen ist, da bei der Umrechnung auf 1 cm bei einfacher Division durch die Zahl 1,5 — Verhältnis der Reichweiten in Kohlensäure und Luft — an ihrem Ende ein beträchtlicher Fehler entstehen würde, der so lange nicht korrigiert werden kann, als das Gesetz für die Abhängigkeit zwischen Reichweite und Geschwindigkeit noch unbekannt ist.

Aus der Fig. 10 geht nun hervor, daß der Wert $z = 2{,}5$ vollständig ausscheidet, da die entsprechende Kurve weit unterhalb der experimentellen verläuft. Aber auch für $z = 3$ und $z = 3{,}5$ ist die Entscheidung offensichtlich; während bei $z = 3{,}5$ nur für große Restreichweiten befriedigende Übereinstimmung zwischen theoretischem und experimentellem Verlauf vorhanden ist, liegen die Punkte innerhalb der Meßgenauigkeit gut um die Funktion: $\frac{dK}{dy} = f(R - x)^{-1/3}$. Da jedoch auch hier für sehr kleine Restreichweiten Abweichungen auftreten, läßt sich zusammenfassend feststellen, daß die Geigersche Beziehung $K = K_0 (R - x)^{2/3}$, die sich durch Integration von (6) ergibt, mit $z = 3$ für Restreichweiten von über 3 cm bis zu den gemessenen Werten von etwa 33 cm mit hinreichender Genauigkeit den Ionisationsverlauf wiedergibt. Für die Konstante K_0 erhält man nach der Methode der kleinsten Quadrate für Kohlensäure: $K_{0\,CO_2} = (2{,}06 \pm 0{,}02) \cdot 10^4$, und es wird

$$K = 2{,}06 \cdot 10^4 (R - x)^{2/3}. \qquad (7)$$

K_0 verhält sich also in der Beziehung für α-Strahlen — $K_0 = 8{,}307 \cdot 10^4$ — zu derjenigen für Protonen wie 4 : 1, was zu erwarten war, da K_0 der Masse proportional ist. Bei Umrechnung auf Luftäquivalent erhält man $K_{0\,\mathrm{Luft}} = (1{,}55 \pm 0{,}02) \cdot 10^4$. Für die Konstante a [Gleichung (5)] ergibt sich hingegen in Übereinstimmung mit den α-Strahlen $a = 1{,}08 \cdot 10^{27}$. Dieser Wert läßt sich indirekt aus Gleichung (1) und der Geigerschen Beziehung in Gleichung (6) berechnen.

Wie schon oben erwähnt, wurden als experimentelle Daten für die Ionenmengen Messungen im Halleschen Institut an Al-Folien von 1 bis 4,2 mm Luftäquivalent und Fluormessungen verwandt. Die entsprechenden Ionenmengen der Absorptionskurve in Fig. 6 sind in Tabelle 2 eingetragen. Die Tabelle enthält die Reichweitengruppen und die Sekundärabsorptionen, die ebenso wie die Restreichweiten in Zentimeter Luftäquivalent eingetragen sind. Die mittleren Ionenmengen wurden den entsprechenden Restreichweiten in Fig. 10 zugeordnet. Den berechneten Ionenmengen liegt die oben ermittelte Beziehung zwischen Restreichweite und Ionisationsvermögen — das Geigersche Gesetz — zugrunde. Die Werte für die übrigen Ergebnisse sind in Tabelle 3 nach wachsenden Restreichweiten zusammengestellt. Da dieselben Glimmerfolien verwandt wurden, wiederholen sich zuweilen die Werte für die Sekundärabsorption bei den verschiedenen Meßreihen, die unter Variation der Primärenergie aufgenommen sind. Für gleiche Sekundärabsorptionen, also auch Restreichweiten, wurden

Tabelle 2. Meßreihe I. (Al-*Messungen 1931.*)

Gruppe	Absorption in cm L.-A.	Restreichweite	Mittlere Ionenmenge in E.-Q.	
			experimentell	berechnet
A	17,5	10	9 680	10 000
A	21	6,5	11 800	11 500
A	24,6	2,9	14 400	16 000
A	27	0,5	16 500	—
C	27	31	6 200	6 650
C	28,7	29,3	6 950	6 800
C	31,4	26,6	6 650	6 900
C	35,2	22,8	6 900	7 050
C	39,8	18,2	8 400	8 000
C	44,3	13,7	8 650	8 900
C	48	10	10 250	9 850
C	52,4	5,6	12 000	12 200
C	56,4	1,56	17 000	24 000
C	58,2	—	14 000	—
D	58,2	—	≈ 8 000	—
D	60,4	—	≈ 8 000	—
D	69,9	—	≈ 12 000	—

daher in Tabelle 3 Mittelwerte für die Ionenmengen gebildet, so daß die Tabelle wesentlich weniger Werte enthält, als Messungen in Fig. 10 eingetragen sind.

Tabelle 3. (Al-*Messungen 1931/32, Fluormessungen 1931.*)

Gruppe	Absorption in cm L.-Ä.	Restreichweite	Mittlere Ionenmenge in E.-Q. experimentell	Element
A	14,5	0,5	13 000	F
A	13	2	17 520	F
B	17,9	2,1	17 400	F
A	11,4	3,6	15 050	F
B	15,9	4,1	14 150	F
A	9,9	4,9	13 700	F
A	9,9	5	14 000	F
A	9,9	5,1	12 867	F
A	7,9	7,1	11 800	F
A	7	8	11 200	F
A	5	9,8	10 700	F
A	5	10	10 500	F
B	18,9	11,1	19 300	F
A	17,2	1	19 000	Al
A	25	1,5	20 000	Al
C	56	2	16 500	Al
B	44,8	2,2	17 000	Al
A	23,4	3,1	14 600	Al
C	52,8	4,5	13 200	Al
B	42,1	4,9	13 300	Al
A	21,3	5,2	12 500	Al
C	51,8	6,2	12 200	Al
B	39,5	7,5	11 300	Al
A	18,3	8,2	10 600	Al
C	48,8	9,2	10 600	Al
B	35,9	11,1	10 400	Al
C	45	13	10 000	Al
B	32	15	8 650	Al
C	40,2	18	8 200	Al
B	28,5	18,5	8 250	Al
B	24,3	22,7	7 300	Al
C	34,6	23,4	8 050	Al
B	20,4	26,6	6 700	Al
C	30,3	27,7	6 700	Al
B	18	29	7 100	Al
C	26,8	31,2	6 200	Al
C	25	33	6 000	Al
D	48,5	—	$\approx$ 7 000	Al
D	58,2	—	$\approx$ 9 000	Al

Die Fig. 10 umfaßt 66 Meßpunkte, die einer Teilchenzahl von etwa 100 entsprechen, so daß insgesamt etwa 7000 H-Strahlstöße für die Ionisationskurven ausgewertet wurden, was einer Registrierdauer von ungefähr 1500 Stunden entspricht.

Diskussion.

Rein qualitative Untersuchungen von Leprince-Ringuet[1]) an stark verwaschenen Protonengruppen, die durch Beschießung von Al mit Po-α-Strahlen erzeugt wurden, zeigten, daß die spezifische Ionisation kurz vor Ende der Reichweite bis etwa zum siebenfachen Betrage derjenigen bei großen Reichweiten von etwa 50 cm ansteigt, und die Messungen von M. Blau und E. Rona[2]) machten es wahrscheinlich, daß die spezifische Ionisation von H- und α-Strahlen im Bereich der Reichweiten *natürlicher H-Teilchen* sich wie 1 : 4 verhalte. Weitere Beobachtungen wurden von E. A. W. Schmidt und G. Stetter[3]) mit dem Röhrenelektrometer angestellt und bestätigten die von M. Blau und E. Rona gefundenen Resultate, wenn auch die Reichweiten zu sehr streuen, um exakte Ergebnisse zu geben. Die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen bestätigen nun zunächst die oben genannten Ergebnisse, erweitern aber insofern die bisherigen Messungen, als die weitreichenden *scharf definierten* H-Strahlgruppen untersucht wurden, die durch Resonanzeindringung der α-Teilchen in den Kern entstehen. Auf diese Weise konnte die spezifische Ionisation mit großer Genauigkeit bis zu Restreichweiten von über 30 cm untersucht und quantitative Beziehungen zwischen Ionisationsvermögen und Restreichweite aufgestellt werden, so daß sich die Ionisationskonstante K_0 mit einer Genauigkeit von 1% direkt aus den experimentellen Daten bestimmen ließ.

Herrn Prof. G. Hoffmann danke ich für sein reges Interesse an dieser Arbeit und seine dauernde Unterstützung, Herrn Dr. H. Pose für die Anregung zu dieser Arbeit, für mannigfache Ratschläge und die Liebenswürdigkeit, dem Verfasser eigene Meßreihen zur Verfügung zu stellen, welche die gefundenen Resultate wesentlich stützen.

Halle, Institut für Experimentalphysik der Universität.

---

[1]) Leprince-Ringuet, C. R. **192**, 1543—1545, 1931.
[2]) M. Blau u. E. Rona, Wien. Ber. **135**, 573, 1926.
[3]) E. A. W. Schmidt u. G. Stetter, Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung. Wien. Ber. **138** [2a], 271, 1929; Wiener Anz. Nr. 11, 93, 1930.

Reichweiten und Gesamtionisation von α-Strahlen in Gasen[1]).

Von **Martin Mäder** in Halle.

Mit 22 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juni 1932.)

Die von den α-Strahlen des Poloniums in den Gasen Luft, Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff hervorgerufene Ionisation wird nach der Methode der Druckvariation im Ionisierungsgefäß (H. Geiger) untersucht. Durch Verwendung einer Kompensationsanordnung ist eine sehr genaue Messung der Ionenströme möglich (bis auf 0,15%). Außer den direkt gemessenen, zu verschieden langen α-Strahlwegen gehörigen Ionenmengen ergeben sich weiterhin Werte für das Bremsvermögen und die Reichweiten in diesen Gasen und für die Zerfallskonstante des Poloniums.

Einführung. Durchläuft ein α-Strahlenbündel in verschiedenen Gasen dasselbe Energieintervall, so ergeben die hierbei erzeugten Ionenmengen ein Maß für die Energie, die im Mittel zur Erzeugung eines einzelnen Ionenpaares aufgewandt werden muß. In der vorliegenden Arbeit wird über Versuche berichtet, die angestellt wurden, um die von Polonium-α-Strahlen in Luft, Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff hervorgerufene Gesamtionisierung zu ermitteln. Die Versuchsanordnung stellt in ihren Grundzügen eine Anwendung der von H. Geiger und J. M. Nuttall[2]) entwickelten Methode dar, wobei durch Verwendung des Duantenelektrometers[3]) und einer Kompensationsanordnung die Genauigkeit der Ionenmessung bis auf 0,15% gesteigert werden konnte.

Meßanordnung. Der Hauptteil der Apparatur, die Ionisationskammer *J* (Fig. 1), besteht aus einer Hohlkugel, die aus vier kugelsektorförmigen Kupferblechen exakt zusammengeschraubt ist. Diese Kupferhohlkugel, deren Radius 3,9 cm beträgt, dient als spannungsführende Elektrode und ist innerhalb der Druckbombe isoliert aufgestellt. Innerhalb des Ionisationsraumes sitzt gut zentriert die aus einem bis zur Kugelmitte geführten Kupferdraht bestehende Auffangelektrode, die durch einen Bernsteinisolator zum Elektrometer *El.* geführt ist. Auf der Spitze des Auffängers

---

[1]) Hallesche Dissertation. Das Grundsätzliche dieser Arbeit und deren Ergebnisse wurden bereits auf der 14. Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 9. und 10. Januar 1932 in Leipzig vorgetragen. Bericht davon in Phys. ZS. **33**, 178, 1932.

[2]) H. Geiger u. J. M. Nuttall, Phil. Mag. (6) **22**, 613, 1911.

[3]) Vereinfachtes Hoffmannsches Duantenelektrometer. G. Hoffmann u. W. S. Pforte, Phys. ZS. **31**, 822, 1930; K. Engel u. W. S. Pforte, Phys. ZS. **32**, 81, 1931.

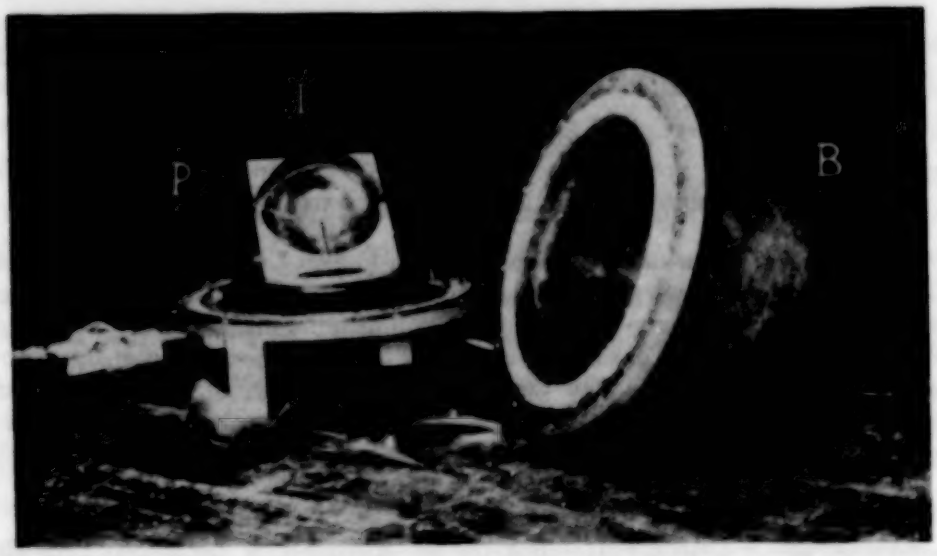


Fig. 1. Ionisierungsgefäß, geöffnet.

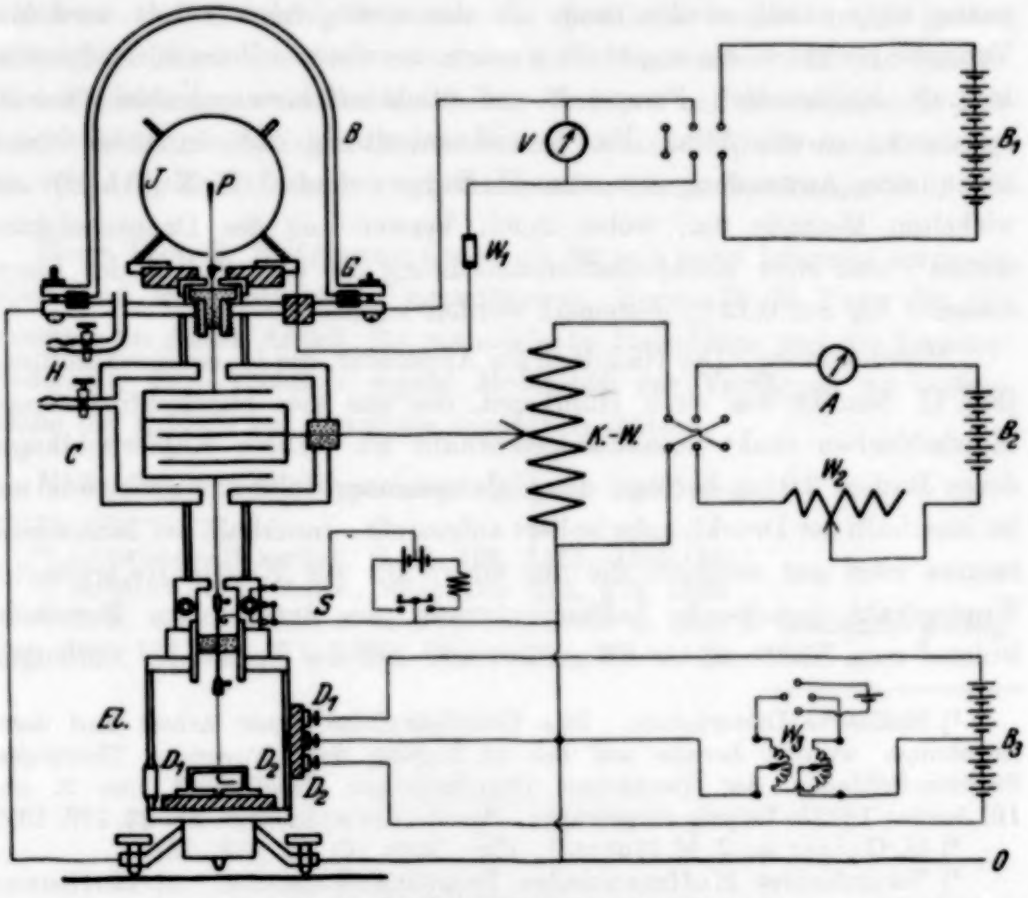


Fig. 2. Schaltungsschema der Apparatur.
Hartgummi: ▨. Bernstein: ▩.

sitzt der kleine Poloniumbelag, der das Präparat bildet. Der Gummiring G übernimmt die Abdichtung der umschließenden Bombe B (Fig. 2). Als Spannungsquelle dient die Hochspannungsbatterie B_1, deren Konstanz mit dem Voltmeter V kontrolliert wird. In der einen Batteriezuführung liegt der Hochohmschutzwiderstand W_1. Die Kompensationsanordnung umfaßt den evakuierbaren Messingplattenkondensator C als Influenzierungskapazität, den Kompensationswalzenwiderstand $K.$-$W.$, der von dem Strom durchflossen wird, den die Batterie B_2 liefert. In diesem Stromkreis liegen noch der Regulierwiderstand W_2 und das Präzisionsmilliamperemeter A. Die Messung der Ionenströme geschieht mit dem Duantenelektrometer El. Die Duanten sind durch D_1 und D_2 gekennzeichnet. Sie erhalten ihr Potential von der Batterie B_3, deren Mitte durch eine zusätzliche Hilfsspannung über den Präzisionskurbelrheostaten W_3 abgeglichen wird. Das Elektrometer ist mit einem elektromagnetischen Erdungsschalter S ausgerüstet, durch dessen Betätigung das System mit dem Gehäuse (Erde, Nullpotential 0) verbunden werden kann. Die Hähne H führen zur Pumpenleitung, bzw. zur Druckflasche.

Meßmethodik. Der Ionenstrom kommt zustande durch die ionisierende Wirkung der einzelnen α-Teilchen, die vom Präparat P ausgehend radial die Kugel durchlaufen. Die Zahl der pro Zeiteinheit emittierten α-Teilchen unterliegt der statistischen Schwankung, deren Größe gegeben ist durch:

$$S = \frac{1}{\sqrt{z}}$$

(z: Teilchenzahl pro Zeiteinheit). Um den hierdurch bedingten Fehler klein zu machen, ist es notwendig, große Teilchenzahlen, also starke Präparate zu verwenden. Bei starken Präparaten ergeben sich jedoch Nachteile, denn die Präparatfläche muß, um geometrisch gleiche α-Strahlwege in der Ionisationskammer zu erreichen, klein sein und würde dann nicht mehr aus einer monoatomaren Schicht bestehen, die α-Teilchen kommen also aus verschiedenen Tiefen des Präparats, und ihre Reichweiten sind nicht mehr definiert. Weiterhin komplizieren sich bei starken Präparaten die Sättigungsverhältnisse, weil gleichzeitig mehrere benachbarte Ionenkolonnen längs der α-Strahlbahnen im Ionisationsraum vorhanden sind, die sich in schwer zu übersehender Weise beeinflussen[1]).

Es ist deshalb empfehlenswert, ein mittelstarkes Präparat zu wählen, das durch leichtes Aufdrücken des Präparatträgers auf ein stärkeres

[1]) Vgl. G. Jaffé, Ann. d. Phys. **42**, 303, 1913.

Poloniumpräparat hergestellt wurde. Das so hergestelite Präparat lieferte zu Beginn der Messungen 106,15 α-Teilchen/Sekunde, das entspricht einem Sättigungsstrom von $3{,}791 \cdot 10^{-3}$ elst. Einh. Bei dieser Präparatstärke ist man sicher vor den eben genannten Fehlerquellen.

Die genaue Messung des Ionenstroms wird durch eine Kompensationsanordnung erreicht. Da der Strom relativ stark ist, kann dem Elektrometer ein guter Kondensator parallel geschaltet werden, der als Influenzierungskapazität dient. Die bekannten Vorteile dieser Kompensation sind die Vermeidung aller Isolatorbeanspruchung und die Herabsetzung der Wirkungen von Rückständen und Isolationsverlusten auf ein Minimum. Ferner fallen alle Schwierigkeiten, die durch Elektrometerbewegung, Abweichungen von der stetigen Bewegung usw. auftreten, fort. Die Genauigkeit der Kompensationsanordnung wurde auf $1\,‰$ eingerichtet. Größere Genauigkeit hätte sich erzielen lassen, wäre aber für die vorliegende Messung ohne Wert, da die statistische Schwankung der Ionisation, die sich aus der Zahl der α-Strahlen für eine Messung ergab, die Grenze der Meßgenauigkeit zu 0,15% bedingte.

Eine statistische Verteilung der prozentualen Fehler über die Häufigkeit der Meßpunkte zeigt die Fig. 3 mit einem Maximum bei 0,15%. Die Kurve zeigt den Verlauf einer Gaußschen Fehlerfunktion.

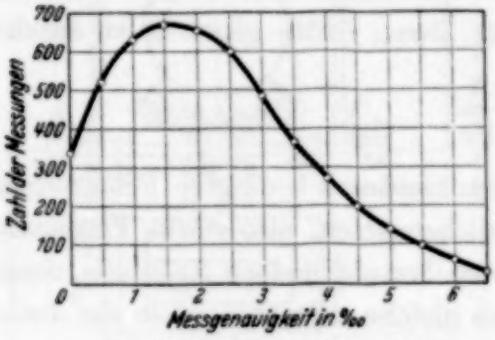


Fig. 3. Statistische Verteilung der Meßgenauigkeiten.

Die Kompensation der Ionenströme geht folgendermaßen vor sich: Durch langsames Drehen der Kompensationswalze *K.-W.* werden dem Elektrometer Ladungen influenziert, deren Betrag sich durch die Geschwindigkeit der Walzendrehung und durch die Größe des Walzenstroms so regulieren läßt, daß die Aufladung des Elektrometers kompensiert und das Wandern der Lichtmarke somit zum Stillstand gebracht oder sehr langsam und gut meßbar gemacht werden kann[1]).

Im vorliegenden Falle wurde die zeitliche Differenz des zweimaligen langsamen Durchgehens der Lichtmarke durch einen vorgemerkten Skalenpunkt, was sich durch visuelle Beobachtung genau feststellen ließ, vor und nach erfolgter Kompensation mit der Stoppuhr gemessen. Da die erzeugte

[1]) Die Kompensationsanordnung stammt in dieser Ausführung von G. Hoffmann und ist beschrieben in Ann. d. Phys. **80**, 779, 1926.

Influenzladung stets konstant gehalten und bei jeder Messung immer wieder angewendet wurde, kam nur die verschieden große Zeit, die zur Kompensation auf Null nötig war, zur Auswertung der Messungen in Frage.

Nach einer Nullmethode[1]) wurde der Betrag der in der Schaltanordnung verwendeten Kapazitäten auf $1\,^0/_{00}$ genau ausgemessen.

Apparaturkonstanten. Sämtliche für diese Arbeit registrierten Messungen wurden unter den gleichen konstanten Verhältnissen vorgenommen. In der Kompensationsanordnung waren als konstant festgelegt: Widerstand der benutzten Windungen der Kompensationswalze: $W = 30{,}262$ Ohm, Kompensationsstrom: $i = 25$ mA. Daraus ergibt sich die Influenzierungsspannung zu: $v = 0{,}756$ Volt. Die Influenzierungskapazität wurde durch Vergleich mit einem Harmskondensator, der mit einer Kapazitätsnormalen geeicht worden war, ausgemessen. Ihre Größe ergab sich zu: $C = 590{,}3_5$ cm. Aus Kapazität und Spannung berechnet sich die Influenzladung, die zur Nullkompensation verwendet wurde, zu:

$$L = 446{,}63 \text{ Volt} \cdot \text{cm},$$

oder zu:

$$L = 3{,}12641 \cdot 10^9 \text{ Ionen (E.-Qu.)}.$$

Diese Ladung wurde bei jeder einzelnen Messung als Kompensationsladung influenziert.

Nulleffekt. Zur Feststellung des Nulleffekts, der durch die Ultrastrahlung und Gebäudestrahlung bedingt ist, wurde nach Beendigung aller Messungen die mit dem Präparat infizierte Sonde, die als Auffänger gedient hatte, entfernt und eine gleichartige, aber inaktive Sonde neu eingesetzt. Alles andere war an der Apparatur unverändert gelassen. Unter normalen Bedingungen war der Gang des Elektrometers, auch über längere Zeit — 1 Stunde — summiert, unmeßbar klein, was auf die große Kapazität des zwischengeschalteten Influenzierungskondensators zurückzuführen ist. Ein Nulleffekt war also praktisch nicht vorhanden und war nach Maßgabe der einigermaßen bekannten Intensität der Gebäude- und Ultrastrahlung nicht zu erwarten.

Elektrometerempfindlichkeit. Das benutzte Duantenelektrometer hatte bei $\pm$ 20 Volt Duantenspannung mit 2,10 m Skalenabstand eine Spannungsempfindlichkeit von 0,08 mV/mm und eine Ladungsempfindlichkeit von 30000 E.-Qu./mm.

---

[1]) G. Hoffmann, Elektrostatik; im Handb. d. Exp.-Phys. Bd. 10, S. 135.

Messungen und Ergebnisse.

Zwei Meßreihen wurden ausgeführt: einmal Bestimmungen der Druckabhängigkeit des Ionisierungsstroms und zum anderen wurden Sättigungscharakteristiken bei verschiedenen Drucken aufgenommen.

Die untersuchten Gase sind: Luft, Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff. Sie wurden den handelsüblichen Bomben entnommen und vor Einleitung in das Ionisierungsgefäß durch eine Watte- und eine Chlorcalciumvorlage staubfrei gemacht und getrocknet. Die chemische Reinheit des Sauerstoffs war von der Lieferfirma mit 99,7% und die des Stickstoffs mit 96 bis 98% angegeben worden. Die für die Messungen verwendete Luft war in Druckflaschen gelagert worden und daher hinreichend inaktiv. Vor Beginn einer jeden Meßreihe wurde das jeweils eingedrückte Gas 24 Stunden lang unter anliegender Hochspannung im Ionisierungsgefäß belassen.

Die zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Strommessungen sind unter Annahme einer Halbwertszeit des Poloniums von 138 Tagen auf gleiche Präparatstärke reduziert worden. Die Angaben von Drucken, Schichtdicken und Reichweiten sind auf 0° C und 760 mm Hg umgerechnet worden.

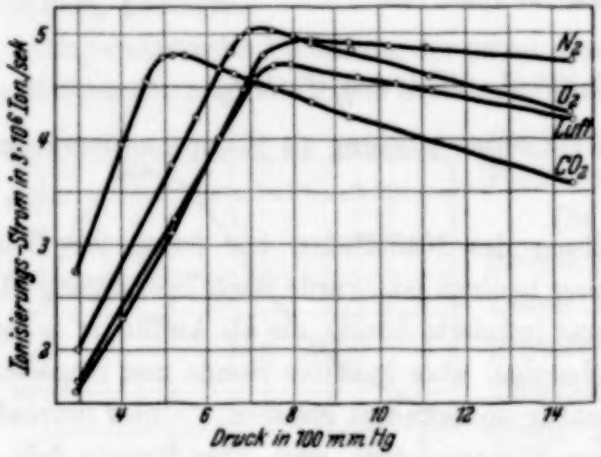


Fig. 4. Druckabhängigkeit des Ionisierungsstromes (unkorrigiert).

1. Die Druckabhängigkeit des Ionisierungsstroms. Die Fig. 4 zeigt die Abhängigkeit des Ionisierungsstroms vom verwendeten Gasdruck. Der Ionisierungsstrom wächst zunächst angenähert dem Druck proportional. Genauer betrachtet verläuft die Kurve anfangs leicht konkav ansteigend, weil in den ersten Zentimetern der Bahn des α-Teilchens weniger Ionen erzeugt werden als in den letzten. Mit der Erreichung der Reichweite tritt eine Knickung der Kurve ein, und von hier ab nimmt der Strom mit wachsendem Druck wieder etwas ab.

Rechnet man die in den verschiedenen Gasen gemessenen Drucke auf Schichtdicken in Zentimeter Luft um, so liegen die Maxima der Druckabhängigkeitskurven auf dem gleichen Abszissenabschnitt, was die Fig. 5 wiedergibt. Die Umrechnung geschah so, daß aus den Versuchsdaten des

angewendeten Druckes und der jeweils dabei herrschenden Temperatur die Dichte ϱ des betreffenden Gases berechnet wurde. Die gesuchte Schichtdicke d' ergibt sich aus der Beziehung:

$$d' = \frac{\varrho \cdot d}{\varrho'}.$$

(ϱ gemessene Dichte; ϱ' reduzierte Dichte; d die durch die Ausmaße des Ionisierungsgefäßes gegebene Schichtdicke von 3,9 cm.) Auf diese Weise wurden die gemessenen Kurven (Fig. 4) von Millimeter Hg-Druck umgerechnet in Zentimeter Schichtdicke. Das Ergebnis sind die Kurven der Fig. 5. Der Knick der Kurve bedeutet, daß von diesem Abszissenwert ab die ganze Bahn des α-Teilchens innerhalb der Kugel liegt. Steigt nun der Druck weiter, so wäre ein horizontaler Verlauf der Kurven zu erwarten, da keine neugebildeten Ionen mehr hinzukommen. Wie die Fig. 5 zeigt, ist dies keineswegs der Fall, sondern die Kurven weisen deutlich einen linearen Abfall des Stromes mit

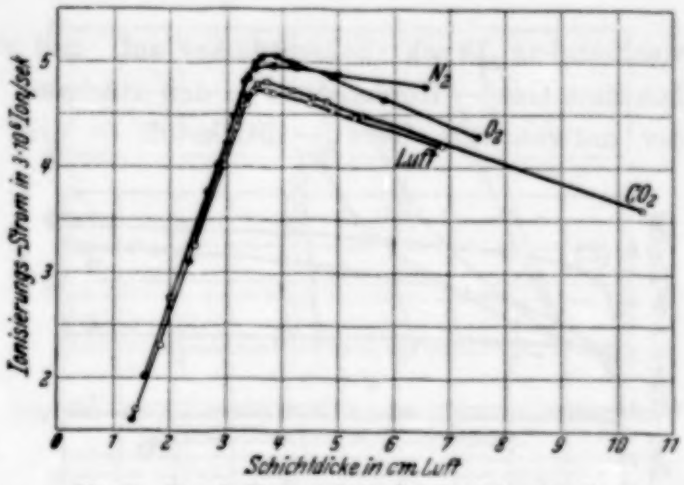


Fig. 5. Druckabhängigkeit des Ionisierungsstromes (umgerechnet).

Fig. 6. Sättigungscharakteristiken in Luft.

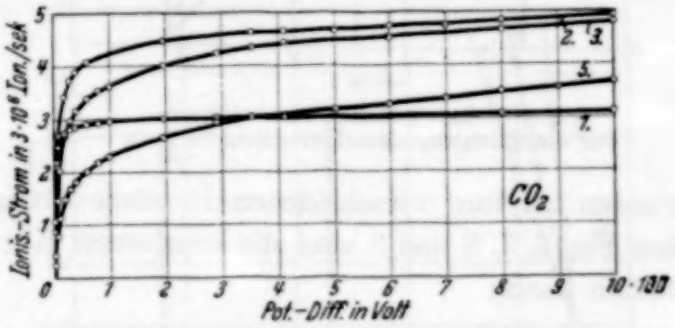


Fig. 7. Sättigungscharakteristiken in Kohlensäure.

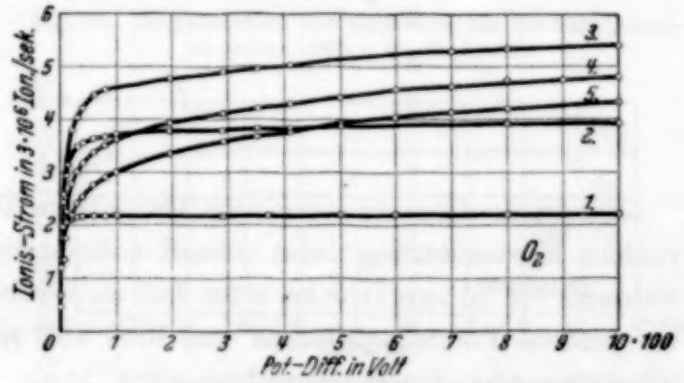


Fig. 8. Sättigungscharakteristiken in Sauerstoff.

wachsendem Druck (Schichtdicke) auf, und zwar so, daß das schwerste benutzte Gas — Kohlensäure — den stärksten Abfall, und das leichteste der untersuchten Gase — Stickstoff — den schwächsten Abfall zeigt. Dieses Absinken ist durch die mit wachsendem Druck immer schlechter werdende Sättigung zu erklären. Um nun bezüglich der Ionenmengen (Stromwerte) vergleichbare Kurven zu erhalten, müssen alle Meßpunkte auf gleichen Sättigungsgrad umgerechnet werden.

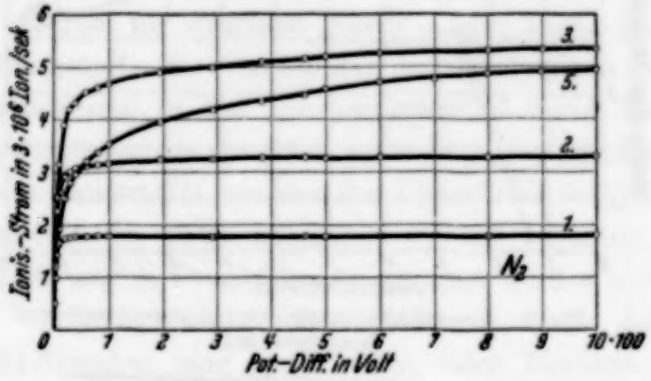


Fig. 9. Sättigungscharakteristiken in Stickstoff.

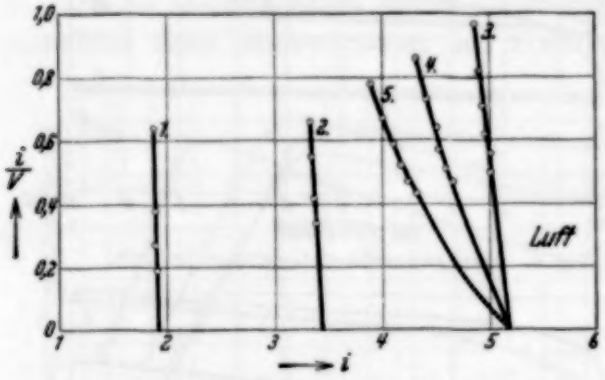


Fig. 10. Extrapolation der Sattwerte für die Sättigungscharakteristiken in Luft.

2. Die Sättigungscharakteristiken bei verschiedenen Drucken. Zur Feststellung des Sättigungsgrads wurden Strom-Spannungskurven bei verschiedenen Drucken aufgenommen, innerhalb eines Spannungsbereichs von 2 bis 1000 Volt. Für jedes der verwendeten Gase wurden bei fünf verschiedenen Drucken Sättigungskurven bestimmt. In den Fig. 6, 7, 8 und 9 sind die erhaltenen Kurven aufgezeichnet. Es bedeuten darin:

die	Kurven	1:	Sättigungscharakteristik	bei	300	mm	Hg-Druck
„	„	2:	„	„	500	„	„
„	„	3:	„	„	760	„	„
„	„	4:	„	„	1100	„	„
„	„	5:	„	„	1400	„	„

Es ist deutlich zu sehen, wie für geringe Drucke nach anfänglich sehr steilem Kurvenanstieg dann schnell vollständige Sättigung erreicht wird, während für höhere Drucke, zum Teil auch schon für Barometerdruck, die vorhandene Potentialdifferenz von 1000 Volt nicht zur vollkommenen Abscheidung aller Ionen ausreichte.

Da die zur Verfügung stehende Hochspannungsbatterie nicht genügte, auch für größere Drucke vollständige Sättigung des Ionisierungsstromes zu erzielen, wurde ein Extrapolationsverfahren angewendet, um den absoluten Sattwert jeder Sättigungskurve zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurden mit Hilfe der experimentellen Daten der Sättigungscharakteristiken die Werte des Quotienten des Ionisierungsstroms i durch die Spannung V berechnet und als Funktion des Ionisierungsstroms i aufgetragen. Der Quotient i/V bildet die Ordinate und der Strom i die Abszisse. Der erhaltene Kurvenzug wird bis zum Schnitt mit der Abszisse verlängert. Dieser Schnittpunkt — mithin der Wert $i/V = 0$ (weil die Spannung für diesen Punkt unendlich groß sein würde) — ist der gesuchte Sattwert.

Das Ergebnis dieser Extrapolation, die nur für den Endteil der Sättigungscharakteristiken von 500 Volt an

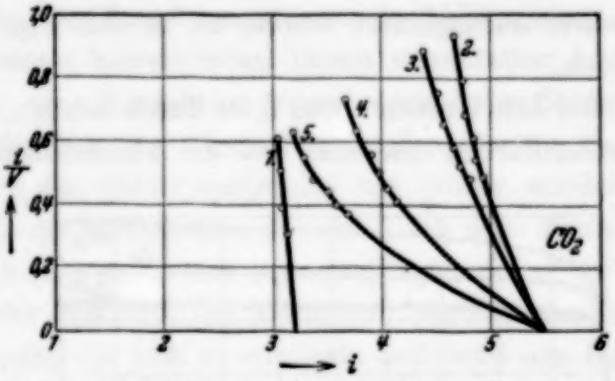


Fig. 11. Extrapolation der Sattwerte für die Sättigungscharakteristiken in Kohlensäure.

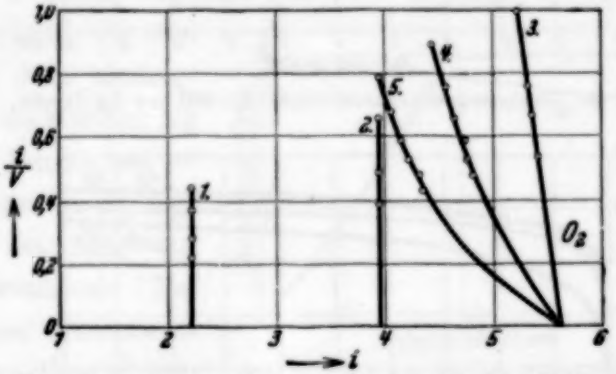


Fig. 12. Extrapolation der Sattwerte für die Sättigungscharakteristiken in Sauerstoff.

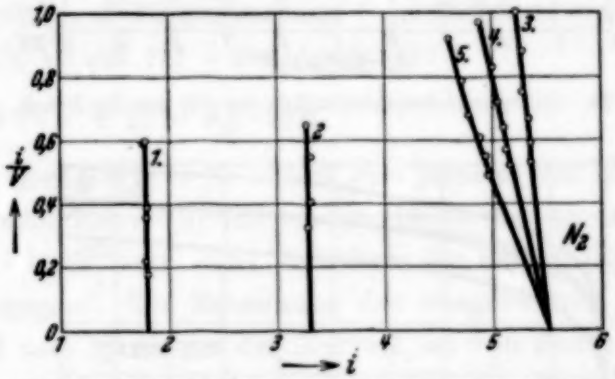


Fig. 13. Extrapolation der Sattwerte für die Sättigungscharakteristiken in Stickstoff.

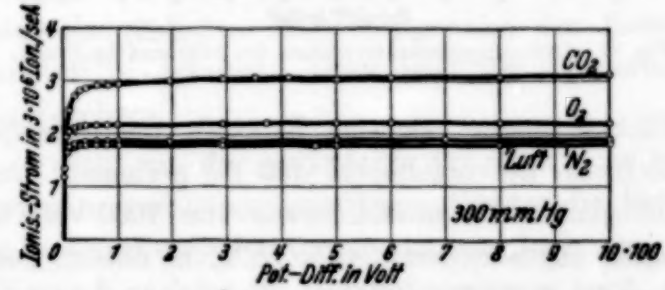


Fig. 14. Sättigungscharakteristiken bei 300 mm Hg-Druck.

aufwärts durchgeführt wurde, ist in den Fig. 10, 11, 12 und 13 wiedergegeben.

Bei den Kurven 1 und 2 ist durch den senkrechten Verlauf der Extrapolationskurven erwiesen, daß die Versuchsbedingungen zur Abscheidung aller Ionen genügten. Entsprechend dem Maximum der Druckabhängigkeitskurven für einen bestimmten Druck erreichen die Sättigungscharakteristiken, die bei diesem Druck gemessen werden, einen Sattwert, der einem oberen Grenzwert der möglichen Ionenbildung entspricht. Diesem Grenzwert streben die Kurven 4 und 5, die für größere Drucke gelten, ebenfalls zu. Hierbei sind die Ionenmengen, die nach der Jaffé schen Theorie durch Wiedervereinigung und Diffusion verlorengehen, nicht berücksichtigt.

Fig. 15. Sättigungscharakteristiken bei 500 mm Hg-Druck.

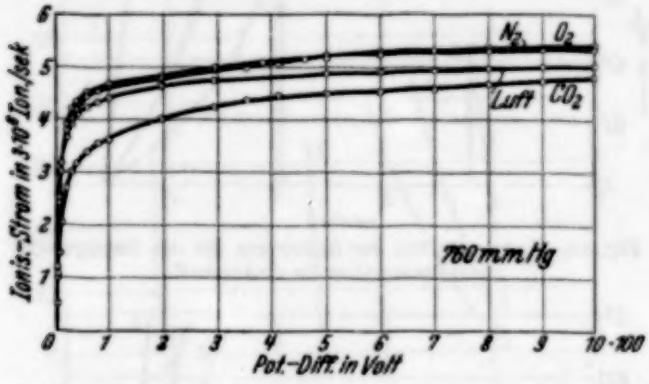


Fig. 16. Sättigungscharakteristiken bei 760 mm Hg-Druck.

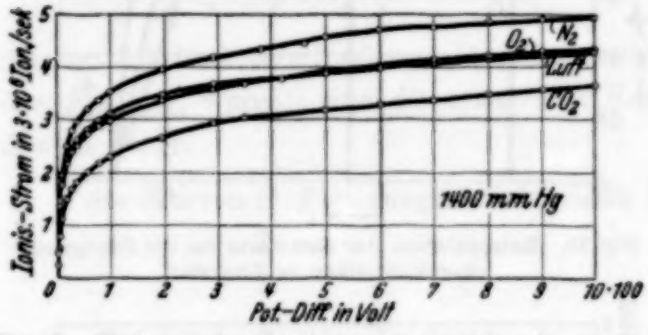


Fig. 17. Sättigungscharakteristiken bei 1400 mm Hg-Druck.

In den Fig. 14, 15, 16 und 17 sind die Sättigungscharakteristiken nochmals nach Drucken geordnet zu sehen.

3. Reichweitenbestimmung. Braggkurven. Als wesentliches, für das Nächstfolgende wichtige Ergebnis des vorangegangenen Abschnitts sei nochmals hervorgehoben, daß bei geringem Druck (300 mm Hg) und der anliegenden Potentialdifferenz von 1000 Volt tatsächlich alle gebildeten Ionen abgeschieden werden, d. h. in diesem Falle weist der Ionisierungsstrom vollständige Sättigung auf. An der in der Fig. 18 als 1 bezeichneten

Kurve, die aus der Messung des Ionisierungsstroms in Abhängigkeit von dem in der Ionisierungskammer herrschenden Druck unmittelbar hervorgegangen ist, muß nun noch eine Korrektion wegen mangelnder Sättigung angebracht werden. Aus der Neigung dieser Kurven jenseits des Knickpunktes wird die Abnahme des Sättigungsgrades mit größer werdenden Drucken berechnet. Durch die Meßpunkte, die sich nach dem Maximum bei steigendem Druck ergaben, konnte eine Gerade gelegt werden, die mit großer Genauigkeit nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurde. Der Wert der Neigung, der sich so ermitteln ließ, wird nun für die Umrechnung der gemessenen Kurve 1 auf vollkommene Sättigung gebraucht. Als *Bezugspunkt* für diese Umrechnung wird aus dem eingangs erwähnten Grunde der Meßpunkt gewählt, für den der Ionisierungsstrom bei dem niedrigsten angewendeten Druck von 300 mm Hg gemessen wurde. Dieser Punkt hat — nach Fig. 18 — die Koordinaetn (i_1, d_1). Die korrigierte Kurve 2 ist nun auf die folgende Weise entstanden: Bezeichnet i den jeweiligen Stromwert nach Anbringung der Korrektion, i' den gemessenen Stromwert (i' der Reihe nach für alle Meßpunkte gültig), d' die gemessenen Schichtdicken (so, daß d_1 zugeordnet ist i_1, usw.), so gilt für i der Ausdruck:

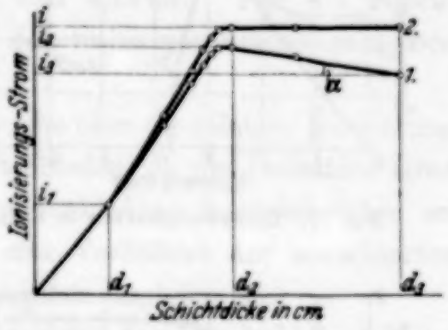


Fig. 18. Schema für die Umrechnung des Ionisierungsstromes.

$$i = i' + (d - d_1) \cdot \operatorname{tg} \alpha.$$

Die so auf Sättigung korrigierte Kurve (1) liefert eine jenseits des Knickpunktes horizontal verlaufende Kurve (2), bei der der Höchstwert gegenüber der unkorrigierten Kurve 1 höher liegt. Das Verhältnis der beiden Höchstwerte liefert den Sättigungsgrad. Die Erreichung des waagerechten Astes der Kurve 2, entsprechend dem Maximum der Kurve 1, ist von Bedeutung, weil der hierdurch gekennzeichnete Abszissenabschnitt die Reichweitedefinition darstellt. — Die Kurve 2 dient aber außerdem auch noch zur Konstruktion der normalerweise üblichen Darstellungsweise der Reichweitenkurve: der sogenannten Braggkurve. Diese zeigt die Ionisierung pro Zentimeter Weg des α-Teilchens.

In unserem Falle ist es nötig, um die gewünschte Braggkurve zu bekommen, in der die differentielle Ionisierung pro Wegzentimeter der Bahn dargestellt wird, die aus der bei Druckvariation vorgenommenen Ionisierungsstrommessung erhaltene Kurve 2, welche die Gesamtionisierung zeigt, zu

differentiieren. Dies geschah auf graphisch-geometrischem Wege. Die Kurven 3 der Fig. 19, 20, 21 und 22 zeigen das Ergebnis dieser Umrechnung. Hierin sind die aus der Auswertung hervorgegangenen Ordinatenwerte in zehnfach vergrößertem Maßstab eingezeichnet. Entsprechend dem anfänglich linearen Anstieg der Kurve 2 ergibt sich ein anfangs waagerechter Verlauf der Kurve 3. Aus der folgenden Steigung bildet sich der Anstieg

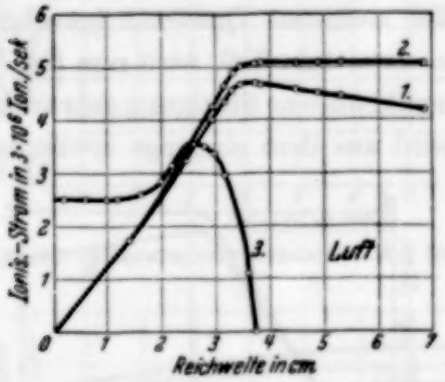


Fig. 19. Reichweitekurven in Luft.

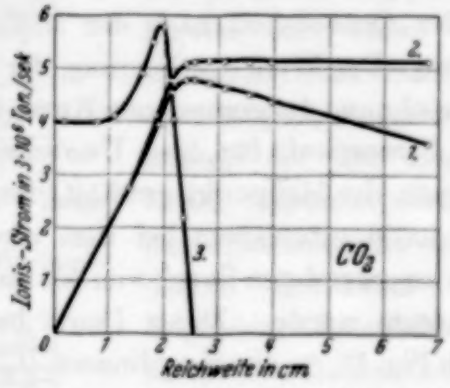


Fig. 20. Reichweitekurven in Kohlensäure.

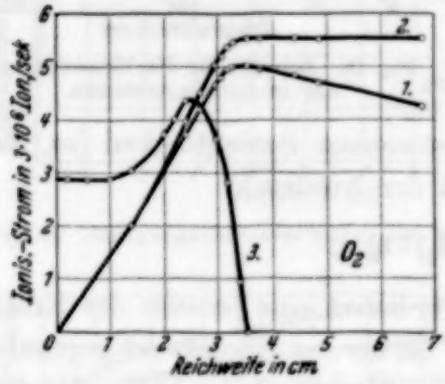


Fig. 21. Reichweitekurven in Sauerstoff.

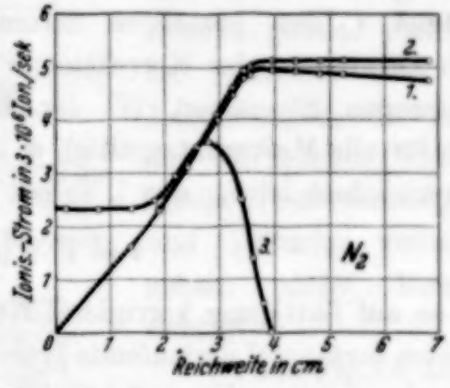


Fig. 22. Reichweitekurven in Stickstoff.

der Braggkurve aus. Nach dem Durchlaufen eines Maximum fällt diese Kurve steil auf den Wert Null, während gleichzeitig die Ausgangskurve in ihren waagerechten Teil übergeht.

Die experimentell ermittelte Reichweite ist vom Nachweismittel abhängig. Eine konventionelle Abmachung über die „normale Reichweite" definiert diese als den Abszissenabschnitt, der durch die Verlängerung des geradlinigen Abfalls der differentiellen Ionisierungskurve entsteht.

Die Ergebnisse der hier vorliegenden Messungen sind in den Fig. 19 20, 21 und 22 wiedergegeben.

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse der Reichweitenmessungen in den untersuchten Gasen verschafft einen deutlichen Überblick. Es ergeben sich für die Reichweiten der α-Strahlen des Poloniums in

Luft	$R_{0,760}$	= 3,73 cm
Kohlensäure	„	= 2,57 „
Sauerstoff	„	= 3,53 „
Stickstoff	„	= 3,96 „

Diese Werte sind mit einem Fehler von 0,20% behaftet. Die hier gemessene Größe der Reichweite in Luft befindet sich in guter Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem auf dem Internationalen Radiumkongreß 1931 festgelegten Wert von 3,72 cm. Für die Reichweiten in den übrigen Gasen liegen nach den bisherigen Literaturangaben noch große Unstimmigkeiten vor.

4. Die Gesamtionisierung. Durch Versuche über die relative Ionisierung in verschiedenen Gasen wird die Frage entschieden, ob die Ionisation einer Molekel je nach der chemischen Natur verschiedene Energiebeträge erfordert und ob in verschiedenen Gasen das Verhältnis der absorbierten Energie zu der für die Ionisation verbrauchten ungleich ist.

Aus den hier vorliegenden Messungen wurden den Druckabhängigkeitsbestimmungen in den verwendeten Gasen die Endwerte entnommen, die der Gesamtionisierung bei vollständiger Sättigung entsprechen. Es ergaben sich die folgenden Stromwerte:

In Luft	$i = 509{,}30 \cdot 3 \cdot 10^4$	Ionen/sec
„ Kohlensäure . . .	$i = 513{,}55 \cdot 3 \cdot 10^4$	„
„ Sauerstoff	$i = 554{,}73 \cdot 3 \cdot 10^4$	„
„ Stickstoff	$i = 512{,}93 \cdot 3 \cdot 10^4$	„

Wird für Luft als Standard die Einheit: 1 gewählt, so resultieren aus den angegebenen Werten für die relative Gesamtionisierung bezogen auf Luft für die Gase:

Kohlensäure	1,01
Sauerstoff	1,09
Stickstoff	1,01

Da es gelungen ist, bei den Ionisierungsmessungen die Stromwerte mit einer Genauigkeit von 0,15% zu bestimmen, so erheben die Bezugszahlen der relativen Gesamtionisierung ebenfalls Anspruch auf die gleiche Genauigkeit.

5. Berechnung des zeitlichen Zerfalls aus zeitlich verschiedenen Druckabhängigkeitsmessungen. Aus vier Parallelmeßreihen, die je vier Wochen auseinanderlagen, konnte die Abnahme des Ionisierungsstroms festgestellt

und somit die Zerfallskonstante des Poloniums bestimmt werden. Hierzu dienten die Werte der Druckabhängigkeitskurven für 1.) 300 mm Hg; 2.) 500 mm Hg; 3.) 760 mm Hg; 4.) 1100 mm Hg; 5.) 1400 mm Hg. — Es wurden also je zwei zeitlich verschiedene Druckabhängigkeitsmessungen vorgenommen. Bei der langen Dauer der Einzelmessung (12 bis 16 Stunden) konnte eine größtmöglichste Genauigkeit gewährleistet werden. Für die Zerfallskonstante des Poloniums ergibt sich:

$$\lambda = 3{,}46 \pm 0{,}14 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{min}^{-1}.$$

Unter Zugrundelegung dieses Wertes für λ resultiert für die Halbwertszeit T von Polonium:

$$T = 138 \text{ Tage}.$$

Diese Angaben entsprechen einer Genauigkeit von 4%.

6. Berechnung des Bremsvermögens. Das Bremsvermögen s gibt an, durch wie viele Luftatome ein Atom des betreffenden Mediums in bezug auf Absorption ersetzt wird. Es wird dargestellt durch das Verhältnis:

$$s = \frac{\frac{\varrho}{A} \cdot d}{\frac{\varrho'}{A'} \cdot d'}.$$

Da $L \cdot \frac{\varrho}{A}$ (L: Loschmidtsche Zahl) die Zahl der Atome in der Volumeneinheit angibt, so ist s das Verhältnis jener Atomzahlen in den beiden verglichenen Substanzen, die die gleiche Geschwindigkeitsverminderung zu bewirken imstande sind.

Unter Benutzung der gemessenen Werte für die Reichweiten läßt sich das Bremsvermögen s berechnen. Es ergeben sich aus dieser Berechnung folgende Werte für das Bremsvermögen gegenüber Polonium-α-Strahlen von

Stickstoff	0,945
Luft	1,000
Sauerstoff	1,061
Kohlensäure	1,447

Zufolge der Relation für äquivalente Schichten setzt H. Rausch von Traubenberg[1]):

$$s \cdot A^{-1/2} = \text{const.}$$

J. L. Glasson[2]) zeigt, daß noch besser die Beziehung:

$$s \cdot N^{-2/3} = \text{const.}$$

[1]) H. Rausch von Traubenberg, ZS. f. Phys. **2**, 268, 1920; **5**, 396, 404, 1921; Phys. ZS. **21**, 588, 1920; **22**, 587, 1921.

[2]) J. L. Glasson, Phil. Mag. (6) **43**, 477, 1922.

erfüllt ist. Das Ergebnis für die aus den hier vorliegenden Messungen gewonnenen Daten zeigt die folgende Tabelle:

	d	ϱ	A	N	s	$s \cdot A^{-1/2}$	$s \cdot N^{-2/3}$
Luft	3,73	1	14,4	7,2	1	0,2635	0,2682
Kohlensäure . .	2,57	1,5291	22	11	1,447	0,3085	0,2925
Sauerstoff . . .	3,53	1,1056	16	8	1,061	0,2653	0,2653
Stickstoff . . .	3,96	0,9674	14	7	0,945	0,2525	0,2582

Zusammenfassung.

In den Gasen Luft, Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff werden Messungen der α-Ionisation vorgenommen. Als Meßinstrument dient das Hoffmannsche Duantenelektrometer. Mit Hilfe einer Kompensationsanordnung konnte die Genauigkeit der Strommessung bis auf 0,15% gesteigert werden.

Aus der Messung der Druckabhängigkeit des Ionisierungsstroms ergeben sich die Reichweiten der α-Strahlen des Poloniums mit einer Genauigkeit von 0,20%.

Die relative Gesamtionisation in den benutzten Gasen wird bestimmt, wobei eine Genauigkeit von 0,15% erreicht werden konnte.

Zur Feststellung des Sättigungsgrades werden Sättigungscharakteristiken für verschiedene Drucke aufgenommen.

Es werden Bestimmungen der Zerfallskonstanten von Polonium (RaF) vorgenommen.

Weiterhin ergeben die Messungen Werte für das Bremsvermögen der untersuchten Gase gegenüber Polonium-α-Strahlen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus für seine rege Teilnahme und stete Förderung.

Herrn Prof. Dr. A. Smekal danke ich für sein wohlwollendes Interesse.

Auch Herrn Privatdozent Dr. H. Pose bin ich für manche guten Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Ein Teil der Hilfsapparate und der Batterien war von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und vom Kaiser Wilhelm-Institut für Physik zur Verfügung gestellt worden, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Halle, Institut für Experimentalphysik.

Der Ramaneffekt wässeriger Nitratlösungen.

Von **Peter Grassmann** in München[1]).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juni 1932.)

Die Ramanspektren der wässerigen Nitratlösungen zahlreicher Metalle werden mit großer Dispersion aufgenommen und möglichst genau vermessen, es wird der Polarisationsgrad der Linien bestimmt. Auch geschmolzenes K- und Li-Nitrat werden untersucht und die Ergebnisse mit den Messungen an Lösungen und den wasserhaltigen festen Salzen verglichen.

In dieser Arbeit werden die Veränderungen der inneren Schwingungen des Nitrations NO_3 in verschiedenen Lösungen untersucht. Dieses Ion ist für eine systematische Untersuchung besonders geeignet:

1. war hier schon von Gerlach[2]) und später von Trumpy[3]) eine Abhängigkeit der Lage der stärksten Ramanlinie des Ions ($\Delta\nu = 1048$) von Konzentration und Kation gefunden worden;

2. sind auch die Ramanspektren der meisten kristallisierten Nitrate bei verschiedenem Kristallwassergehalt bekannt;

3. sind alle Nitrate leicht löslich, so daß sich Lösungen in weitem Konzentrationsbereich untersuchen lassen;

4. schmelzen einige Nitrate bei verhältnismäßig tiefer Temperatur, ohne sich zu zersetzen und können also auch in geschmolzenem Zustand untersucht werden.

1. Experimentelle Methode. Da nach früheren Untersuchungen nur kleine Verschiebungen von der Größenordnung von einigen cm^{-1} zu erwarten waren, müssen Spektrographen von genügend großer Dispersion verwendet werden.

Gebraucht wurden folgende Apparate:

Apparat I. Fueßspektrograph mit einem Rutherfordprisma[4]). Öffnungsverhältnis 1 : 9,3. Dispersion bei $\lambda = 4570$ Å 23,8 Å/mm entsprechend 113 cm^{-1}/mm; bei $\lambda = 4260$ Å 17,3 Å/mm entsprechend 97 cm^{-1}/mm.

---

[1]) Münchener Dissertation 1932.

[2]) W. Gerlach, Ann. d. Phys. (5) **5**, 196, 1930; N. Embirikos, ZS. f. Phys. **65**, 266, 1930. (Einige Zahlen dieser letztgenannten Arbeit sind nicht ganz sicher.)

[3]) B. Trumpy, Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forh. **3**, 159, 1931.

[4]) Dieser Apparat ist eine Leihgabe der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft an Herrn Prof. Gerlach. Für seine Überlassung sagen wir der Notgemeinschaft ergebensten Dank.

Apparat II. Dreiprismenspektrograph von Steinheil. Öffnungsverhältnis 1 : 12,5. Dispersion bei $\lambda = 4570$ Å 16,4 Å/mm entsprechend 78 cm^{-1} und bei $\lambda = 4260$ Å 11,0 Å/mm entsprechend 61,4 cm^{-1}.

Beim Steinheilspektrographen war die Spaltweite meist 37,5 μ; beim Fueßspektrographen, bei dem der Spalt stark vergrößert auf der Platte abgebildet wird, 12 μ. Bei diesen Spaltweiten wird nur etwa ein Zehntel des nach der Rayleighschen Formel berechneten Auflösungsvermögens erreicht. Das praktisch erreichbare Auflösungsvermögen ist bei Spektrographen dieser Bauart jedoch nicht durch die Beugung, sondern fast einzig durch das Auflösungsvermögen der photographischen Schicht bestimmt, so daß bei dem verhältnismäßig groben Korn aller empfindlichen photographischen Platten diese Spaltweiten das Auflösungsvermögen nicht wesentlich herabsetzen.

Die Hg-Lampe befand sich wie üblich in der einen Brennlinie eines elliptischen Spiegels, in der anderen lag das Rohr mit der zu untersuchenden Flüssigkeit. Seine Länge war etwa 20 cm, sein Durchmesser 1,8 cm, so daß auch zahlreiche Strahlen, die an der Rohrwand total reflektiert worden waren, in den Spektrographen gelangen konnten, ähnlich wie dies auch bei der Kleinapparatur von Dadieu der Fall ist. Durch die Beugung am Spalt und eventuell auch durch Spiegelung an den nicht ganz ideal geschliffenen Spaltbacken kommen praktisch übrigens auch bei wesentlich weiteren Rohren, bei denen geometrisch-optisch der Spektrograph die Rohrwand nicht „sieht", Strahlen von der Rohrwand in den Spektrographen. Zur weiteren Steigerung der Intensität wurde das Rohr senkrecht zur Achse vorn und hinten durch zwei Spiegel abgeschlossen. Alles Licht, das unter nicht zu großem Winkel gegen die Rohrachse gestreut wird, kann wegen der Totalreflexion an den Wänden und wegen der spiegelnden Enden das Rohr nur durch eine kleine Öffnung im vorderen Spiegel verlassen, durch die „end on" beobachtet wird. Wie eigens dazu angestellte Versuche beweisen, erhöhen diese Spiegel die Intensität des Streulichts ganz bedeutend, ohne daß bei einiger Vorsicht eine irgendwie wesentliche Menge „falschen" Lichtes in den Spektrographen gelangt. Die Streuintensität ist unter diesen Bedingungen dem räumlichen Mittelwert der erregenden Intensität proportional. Daher ist es oft günstiger, ein enges Rohr zu verwenden, das über den ganzen Querschnitt intensiv beleuchtet werden kann, als ein weiteres Rohr, bei dem nur die Mitte mit gleicher Intensität durchstrahlt werden kann. Um Kittstellen am Rohre zu vermeiden, wurden die Spiegel in folgender Weise angebracht: Die beiden Rohrenden wurden zu dünnwandigen Halbkugeln von gleichem Durchmesser wie das Rohr

selbst aufgeblasen. Läßt man diese in der Flamme zusammenfallen, so entstehen ziemlich ebene Abschlußflächen, auf die nun mit Kanadabalsam die Glasspiegel aufgekittet werden können. Ein seitlicher Ansatz nahe dem hinteren Ende diente zum Füllen des Rohres. Filter wurden nur ausnahmsweise benutzt. Jedoch erwies es sich als sehr vorteilhaft, zwischen Hg-Lampe und Flüssigkeitsrohr eine Glasplatte zu stellen, um die fluoreszenzerregende ultraviolette Strahlung abzuhalten. Zu den Aufnahmen wurden teils Perutz Perorto, teils die empfindlicheren, aber auch wesentlich grobkörnigeren Optaplatten von Lumière verwendet. Trotz des kleinen Öffnungsverhältnisses 1 : 12,5 waren die stärksten Ramanlinien des Benzols noch gut mit freiem Auge sichtbar und konnten in etwa einer Minute photographiert werden.

Das kontinuierliche Spektrum der Hg-Lampe ist zwar bei so großer Dispersion nicht mehr sehr störend, immerhin schien es wünschenswert, es noch weiter zu unterdrücken. Dazu wurde zunächst festgestellt, von welchen Teilen der Lampe es ausgeht. Ungefähr läßt sich dies bekanntlich schon beurteilen, wenn man das Auge an den Ort der photographischen Platte bringt und durch den Spektrographen hindurch bei weitem Spalt gegen die Lampe blickt. Dabei verhindert jedoch vor allem der starke, durch die Brechung in den Prismen erzeugte Astigmatismus ein einigermaßen deutliches Sehen der Lampe. Dieser kann durch eine unmittelbar vor den Spektrographenspalt gestellte Linse, welche die Lampe ungefähr auf die Kollimatorlinse abbildet, weitgehend beseitigt werden. Da man dieses monochromatische Bild nach Anbringen passender Blenden auch gut photographieren kann, so dürfte diese Methode in vielen Fällen von Vorteil sein, wenn entschieden werden soll, von welchen Teilen einer Lichtquelle eine bestimmte Linie oder Liniengruppe ausgeht. In unserem Falle zeigte es sich, daß das kontinuierliche Spektrum hauptsächlich vom Quarzglas selbst und von einem zentralen Teil der Hg-Dampfsäule ausgeht. Um es zu schwächen, wurde die Lampe durch einen langsam laufenden Ventilator gekühlt. Sie wurde außerdem mit niedriger Stromstärke betrieben.

Zur sicheren Auswertung der Aufnahmen mußte ein Vergleichsspektrum (ein Cu-Bogen) unmittelbar über das Ramanspektrum photographiert werden. Hierzu wurde der hintere Spiegel des Rohres durch eine Mattglasplatte ersetzt und durch diese und das Rohr hindurch belichtet, so daß das Raman- und Cu-Spektrum sicher in gleicher Weise den Spektrographen ausfüllten. Jedoch muß dieses Vergleichsspektrum — besonders wenn die Raumtemperatur nicht vollständig konstant ist — mehreremal während der Expositionszeit aufphotographiert werden. Denn z. B. bei Apparat I

verschiebt sich jede Linie pro 1° Temperaturerhöhung auf der Platte um etwa 12 μ ($\simeq 1\ cm^{-1}$) nach Violett.

Wegen der Unschärfe der Linien des Nitrations ist nur durch Mittelbildung aus einer großen Zahl von einzelnen Messungen ihre Lage relativ zu den Cu-Linien des Vergleichsspektrums mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Daher wurden die Ramanlinien und einige benachbarte Kupferlinien in sechs bis zwölf verschiedenen Höhen am Komparator ausgemessen, wobei jede Ramanlinie in jeder Höhe dreimal eingestellt wurde, so daß sich ihre Lage aus 18 bis 36 Einstellungen ergibt. Die erreichte Genauigkeit ist in den Tabellen angegeben.

2. Die inneren Schwingungen des Nitrations. Im Kristallgitter liegen die drei O-Atome des Nitrations in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks. In der Lösung wird die Struktur des Ions wohl ähnlich sein. Ein solches Ion besitzt vier Eigenschwingungen, unabhängig davon, ob das N-Atom im Schwerpunkt des Dreiecks oder senkrecht darüber liegt[1]). Sollte es sich ergeben, daß dem Nitration in der Lösung ein Dipolmoment zukommt — was nach manchen Erscheinungen wahrscheinlich ist[2]) —, so kommt allerdings nur die letztere Struktur in Frage. Tabelle 1 gibt Auskunft über die

Tabelle 1.

Schwingungsform	Bezeichnung nach Cl. Schaefer[3])	Bezeichnung nach Kohlrausch[4])	Schwingungszahl bzw. Wellenlänge	Art der Schwingung	Intensität im Ramaneffekt	Multiplizität
Die 3 O-Atome schwingen gleichzeitig auf das N-Atom zu und wieder zurück	ν_0	ω_1	$\Delta\nu = 1048\ cm^{-1}$ $\lambda = 9{,}5\ \mu$	inakt.	s. st.	1
Das N-Atom schwingt senkrecht zur Ebene der 3 O-Atome . .	ν_3	ω_2	$\Delta\nu = 830\ cm^{-1}$ $\lambda = 12\ \mu$	akt.	—	1
Schwingung des elektrischen Moments in der Ebene des Dreiecks der 3 O-Atome	ν_1	ω_3	$\Delta\nu = 1390\ cm^{-1}$ $\lambda = 7{,}2\ \mu$	akt.	?	2
	ν_2	ω_4	$\Delta\nu = 720\ cm^{-1}$ $\lambda = 14\ \mu$	akt.	sch.	2

[1]) Zwei verschiedene Vorstellungen in: C. Schaefer, Das ultrarote Spektrum. S. 361. ZS. f. Phys. **65**, 289, 1930; **68**, 766, 1931.

[2]) W. Orthmann, Erg. d. exakt. Naturw. **6**, 155, 1927, besonders S. 168.

[3]) Cl. Schaefer, Das ultrarote Spektrum. S. 345, 356, 360.

[4]) K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. S. 203.

Tabelle 2.

Substanz	Normalität	$\Delta\nu$ der durch $\lambda = 4047$ angeregten Linie	$\Delta\nu$ der durch $\lambda = 4358$ angeregten Linie	$\Delta\nu$ Mittelwert
		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
$LiNO_3$	12 [1])	1053,6 1052,6 1054,8	1053,9 1053,8 —	1053,9 ± 1,2
	6,8	1051,2 1050,1 [1050,5 1050,5	1050,8 1051,0 1051,2 [2]) 1051,0	1050,8 ± 0,7
	1,5	1048,2 1048,6 1048,6	1048,0 1048,6 1048,6	1048,4 ± 0,4
	0,7	1047,4	1048,0	1047,7 ± 0,3
	0,35	1047,9 1047,3	1048,6 1047,8	1048,0 ± 0,7
$AgNO_3$	7	1041,7 1042,5 1042,7	1041,5 1041,7 1042,7	1042,3 ± 0,8
$Ca(NO_3)_2$	15,6 [1])	1050,5 1048,7	1050,4 1050,1	1050,0 ± 0,6
	8	— 1048,7 1047,8 1048,6	1048,1 — 1048,4 1048,5	1048,5 ± 0,7
	4	1047,8	1047,6	1047,7 ± 0,1
$Zn(NO_3)_2$	6,2	1049,3 1050,2	1050,0 1049,4	1049,7 ± 0,5
	1,7	1048,2	1048,5	1048,4
$Pb(NO_3)_2$	4	1044,1 1043,5	1044,1 1043,2	1043,8 ± 0,6
	2,7	[1046,4 1045,5 1046,1	1046,2 [2]) 1045,8 1046,5	1046,0
	0,5	1047,0 — 1047,6	1048,3 1048,2 1048,3	1048,0 ± 1,0

[1]) Übersättigte Lösungen.

[2]) Als Beispiel für die Meßgenauigkeit ist hier das Ergebnis einer zweimaligen Vermessung der gleichen Aufnahmen gegeben.

vier Schwingungen des Nitrations. Die Angaben für $\Delta\nu$ und λ sollen nur eine ungefähre Orientierung über die Lage der Linien ermöglichen.

3. Ergebnisse für $\omega_1[\Delta\nu \simeq 1048\,\mathrm{cm}^{-1}]$. Da die verhältnismäßig scharfe Linie mit $\Delta\nu = 1048$ weitaus die intensivste des ganzen Streuspektrums ist und auch bei ihr schon von Gerlach (l. c.) und Trumpy (l. c.) eine Änderung der Lage je nach der Konzentration und dem Kation gefunden worden war, so wurde auch diese Linie zunächst untersucht. Die ausführliche Tabelle 2 soll zunächst ein Bild von der erreichten Genauigkeit vermitteln. In ihr sind die Ergebnisse für Li-, Ag-, Ca-, Zn- und Pb-Nitratlösungen bei verschiedener Normalität (in Grammäquivalent pro Liter Lösung) zusammengestellt. Bei Berechnung der Mittelwerte (letzte Spalte) wurden die Einzelresultate je nach der Güte der Platte mit verschiedenem Gewicht eingesetzt.

Die Unterschiede des $\Delta\nu$ bei gleichem Kation und verschiedener Konzentration einerseits und bei gleicher Konzentration und verschiedenem Kation andererseits betragen also maximal $10\,\mathrm{cm}^{-1}$ oder rund 2 Å oder 0,08 bis 0,16 mm auf der Platte; sie liegen völlig außerhalb der Meßfehler. Weiter zeigt die Tabelle für verdünnte Lösungen verschiedener Kationen eine Annäherung zum gleichen[1]) Grenzwert von $1048 \pm 1\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Tabelle 3.

Kation	Normalität	Zahl der Aufnahmen	$\Delta\nu$ Mittelwert	Effekt
		Einfach geladene Kationen.		
H	14,5	3	1047,7 ± 1,8	?
	8	2	1046,5 ± 0,8	
Li	6,8	3	1050,8 ± 0,7	+
Na	8	2	1050,8 ± 0,6	+
NH_4	11	2	1046,2 ± 0,2	—
K	2	4	1047,3 ± 0,8	+?
Ag	7	3	1042,3 ± 0,8	—
		Zweifach geladene Kationen.		
Mg	8	2	1047,2 ± 0,6	?
	4	2	1049,5 ± 1	
Ca	8	4	1048,5 ± 0,7	+
Cu	2,7	3	1048,0 ± 0,8	?
Zn	6,2	2	1049,7 ± 0,5	+
Cd	8	2	1047,4 ± 0,4	?
Ba	0,6	1	1047,2 ±	—
Pb	4	2	1043,8 ± 0,6	—

[1]) Meine Messungen an HNO_3 und $Mg(NO_3)_2$ fallen allein aus dieser Regel. Jedoch ist die Ramanlinie von HNO_3 *sehr* breit und daher ungenau zu vermessen. Die Ausnahme $Mg(NO_3)_2$ ist nicht geklärt.

Die Abhängigkeit des $\Delta\nu$ von der Natur des Kations in konzentrierten Lösungen ist in Tabelle 3 enthalten, geordnet nach dem Atomgewicht. Ein Pluszeichen in der letzten Spalte bedeutet eine Vergrößerung des $\Delta\nu$ in der konzentrierten Lösung gegenüber der verdünnten, ein Minuszeichen dagegen eine Verkleinerung; ein Fragezeichen, daß ein Effekt nicht sicher festgestellt werden konnte.

Die Tabelle zeigt, daß mit zunehmender Konzentration das $\Delta\nu$ für die Lösungen der leichten Alkaliionen zunimmt, der schwereren Ag- und Pb-Ionen abnimmt.

In Fig. 1 ist das $\Delta\nu$ in Abhängigkeit von der Normalität der Lösung für Li, Pb, K, Ca und Ag dargestellt. Man sieht, daß bei Li, das am ausführlichsten untersucht wurde, alle Punkte innerhalb der Meßgenauigkeit auf einer Geraden liegen. Ferner sind auch die beiden Werte verzeichnet, die Gerlach in seiner früheren Arbeit (Ann. d. Phys. **5**, 196, 1930, bezeichnet ⊙ 4, ⊙ 5) angibt (umgerechnet auf die Zahl der Grammäquivalente pro Liter *Lösung*). Weiter sind in der Figur auch zwei ebenfalls von Gerlach früher gemessene und bis jetzt noch nicht veröffentlichte Werte für KNO_3 ($\Delta\nu = 1049{,}8$ für eine 6,7- und 1048,2 für eine 2,7 n-Lösung) eingetragen. Unter Berücksichtigung, daß diese Werte mit einer vollständig anderen Apparatur gewonnen wurden, ist die Übereinstimmung recht befriedigend. Ferner sind auch die Werte für drei gemischte Lösungen in der Figur verzeichnet:

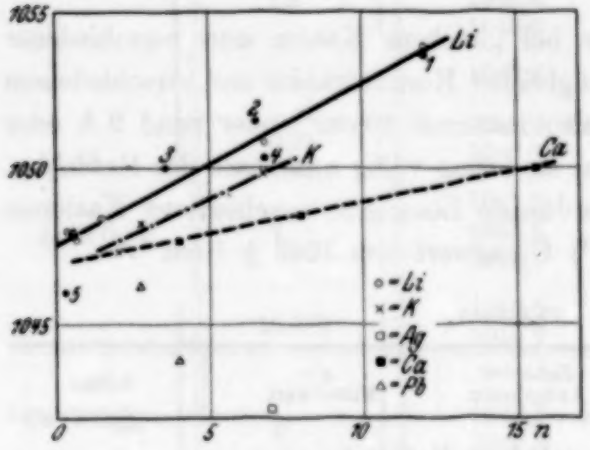


Fig. 1.
Abhängigkeit der Ramanfrequenz von der Normalität.

Bezeichnung in Fig. 1	Komponenten	Normalität in bezug auf				$\Delta\nu$ Mittelwert
		1. Komponente	2. Komponente	Li^+	NO_3^-	
⊙ 1	$LiNO_3 + LiCl$	2	10	12	2	1053,6
⊙ 2	$LiNO_3 + HNO_3$	6,5	< 9[1])	6,5	< 15,5[1])	1051,5
⊙ 3	$LiNO_3 + HNO_3$	3,4	5	3,6	8,4	1050,0

[1]) Die zweite Lösung wurde aus $LiNO_3 + 3\,H_2O$ und 65%iger HNO_3 dargestellt. Da beim Lösen natürlich Gasentwicklung auftrat, kann die Normalität in bezug auf NO_3 nicht genau angegeben werden.

Die $\Delta\nu$-Werte für diese gemischten Lösungen liegen auf der Geraden der unvermischten $LiNO_3$*-Lösungen, wenn man die Normalität in bezug auf das Li-Ion aufträgt,* wie sich besonders deutlich bei ⊙1 ergibt. Die Veränderung der Schwingung des Nitrations ist also merkbar nur durch das Li-Ion bedingt und wird in keiner erkennbaren Weise durch die Anwesenheit der anderen Nitrationen oder Chlorionen beeinflußt. Dies wird erklärlich, wenn man bedenkt, daß die Li-Ionen dem schwingenden NO_3-Ion wegen der gegenseitigen elektrostatischen Anziehung im Mittel näher sein werden und also auch eine stärkere Wirkung auszuüben vermögen, als die anderen NO_3-Ionen. Da beim Übergang zu konzentrierteren Lösungen die mittlere Entfernung der Li-Ionen von den NO_3-Ionen weiter abnimmt, so kann man diese Versuchsergebnisse dahin zusammenfassen, daß die Annäherung eines Li-Ions die innere Schwingung des NO_3-Ions beschleunigt, das NO_3-Ion also sozusagen härter macht[1]).

Wäre die Linienverschiebung zu einem wesentlichen Teil auch durch die Hydratation bedingt, so würde das $\Delta\nu$ wohl kaum — wie es tatsächlich der Fall ist — allein von der Konzentration der Li-Ionen, sondern auch von der der anderen Ionen in der Mischung abhängen.

Um zu untersuchen, inwieweit bei den beiden letzten stark sauren $LiNO_3$-Lösungen die Wirkung des Li-Ions durch eine mögliche Wirkung des H-Ions verdeckt sein kann, wurden Messungen an Salpetersäure verschiedener Konzentrationen gemacht, deren Ergebnisse die folgende Zusammenstellung bringt:

Normalität der Säure	$\Delta\nu$ Mittelwert cm^{-1}	Breite der Linie cm^{-1}
14,5	1047,7 ± 1,8	15
8	1046,5 ± 0,8	10
2	1047,1 ± 0,4	7

[1]) Hier besteht eine gewisse Analogie mit den Verhältnissen, die sich bei der Untersuchung der Absorption von Nitratlösungen im Ultraviolett ergeben haben. v. Halban und Eisenbrand (ZS. f. phys. Chem. **132**, 401, 1928) haben gezeigt, daß in Li- und Na-Nitratlösungen die ultraviolette Bande des NO_3-Ions (λ = 3000 Å) nach kürzeren Wellenlängen verschoben wird, während dagegen durch die schweren Cs- und Rb-Ionen eine Verschiebung nach Rot verursacht wird. Auch in ihrer Arbeit ergibt sich, daß „das Nitration sich in einer konzentrierten Lösung eines Nitrats in demselben Zustand befindet wie in einer Lösung, die in bezug auf das Nitrat verdünnt ist, aber das betreffende Kation in hoher Konzentration enthält". Es ist jedoch zu beachten, daß es sich in diesem Falle um eine Verfestigung der Bindung des Elektrons an das Atom und nicht — wie bei uns — um die eines Atoms an ein anderes handelt. Vgl. auch K. Fajans, P. Hölemann u. Z. Schibata, ZS. f. phys. Chem. (B) **13**, 354, 1931.

Durch das Wasserstoffion wird die Linie also stark verbreitert, jedoch ihr Schwerpunkt nicht meßbar verschoben, so daß also in den Salzlösungen die Lage der Linie allein durch das Li-Ion bedingt sein dürfte. Zur weiteren Untersuchung des Einflusses der Wasserstoffionenkonzentration wurde auch eine mit NaOH stark alkalisch gemachte Lösung von $NaNO_3$ untersucht. Auch diese ergab einen Wert ($\Delta\nu = 1049{,}8$), der mit dem der neutralen Lösung bei gleichem Gehalt an Na zusammenfällt.

Weiter wurde eine Lösung untersucht, die je etwa 5 Äquivalente KNO_3 und $Pb(NO_3)_2$ enthielt. Da sich bei gewöhnlicher Temperatur von dem einzelnen Salz nur je 3,4 Grammäquivalente, von der Mischung beider aber je 4,8 Äquivalente im Liter lösen, so nimmt man an, daß in einer solchen Lösung ein Komplex von der Form $(KPbNO_3)^{++}$ vorliegt[1]). Es ergab sich ein $\Delta\nu$ von 1045,7. Irgendwelche Linien, welche einer Schwingung innerhalb des Komplexes hätten zugeordnet werden können, wurden nicht gefunden.

Da gelegentlich die Temperatur der Lösung auf 30 bis 40° stieg, wurden einige orientierende Versuche zur Frage angestellt, ob Temperaturerhöhung das $\Delta\nu$ wesentlich beeinflußt (Tabelle 4).

Tabelle 4.

8	normale	$Cd(NO_3)_2$-Lösung	bei	30° 1047,4 cm^{-1} 70 1046,2 cm^{-1}
12	„	$LiNO_3$ - „	„	20 1053,9 cm^{-1} 100 1051,8 cm^{-1}
6,8 8	„ „	$LiNO_3$ - „	„	20 1050,8 cm^{-1} 80 1049,1 cm^{-1}

Ob sich im allgemeinen bei steigender Temperatur das $\Delta\nu$ dem Wert für die verdünnte Lösung nähert — so daß also etwa für eine $AgNO_3$-Lösung eine Zunahme zu erwarten wäre — oder ob das $\Delta\nu$ mit zunehmender Temperatur bei allen Lösungen kleiner wird — worauf die Messung bei Cd hinzuweisen scheint —, soll später entschieden werden. Hier genügt die Feststellung, daß die Verschiebungen so klein sind, daß sie bei den verhältnismäßig kleinen Temperaturschwankungen unserer Messungen keine Bedeutung haben.

Im großen und ganzen ist also in wässerigen Lösungen die Beeinflussung der Schwingung ω_1 durch das Kation sehr klein und da dies möglicherweise darin seinen Grund haben konnte, daß sie als inaktive Schwingung durch die elektrischen Felder der Ionen sehr wenig beeinflußt wird, so wurde

[1]) R. Abegg, Handb. d. anorg. Chem. Bd. III, S. 719.

auch die *aktive* Schwingung ω_4 untersucht. Wegen ihrer Aktivität beeinflußt diese Schwingung auch die Refraktion der Lösung, und da es sich außerdem um eine Doppelschwingung handelt, so kann eine Störung der Symmetrie des Nitrations zu einer Aufhebung der Entartung, also zu einer Aufspaltung der Linie führen. Aus diesen Gründen schien ihre Untersuchung angezeigt.

4. Ergebnisse für ω_4 ($\Delta\nu = 720$). Die Intensität der Schwingung ω_4 ist wesentlich kleiner als die der Schwingung ω_1 (ω_4 erregt von 4358 ist nur wenig intensiver als ω_1, erregt von 4348). Da außerdem diese Linie in manchen Salzen besonders unscharf ist, so ließ sich nicht annähernd die bei ω_1 erreichte Genauigkeit erzielen (Fehler im Mittel $\pm 3\,\mathrm{cm}^{-1}$). Ferner fällt die von 4047 angeregte Linie mit der von 4358 angeregten anti-Stokesschen Linie 1048 zusammen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Kation	Normalität	$\Delta\nu$ Mittelwert cm^{-1}	Breite cm^{-1}
	Einwertige Kationen.		
Li	8	723	15
NH_4	11	717	13
Na	8	717	14
Ag	8	713	13
	Zweiwertige Kationen.		
Mg	8	719	18
Ca	15,6	716	10
		743	10
	8	716	7
		740	7
	4	715	13
		739	11
Cd	8	714	14
		742	11
Pb	3	718	20

Bei den meisten Salzen beobachtet man also *eine* Linie bei etwa $720\,\mathrm{cm}^{-1}$. Auffallend ist jedoch Ca und Cd. Beide liefern zwei scharfe, wohldefinierte Linien bei 716 und 741. Fig. 2 ist eine sechsfache Vergrößerung dieser Aufnahme. Bei Ca, das eingehender untersucht wurde, zeigte sich, daß die Linie bei 740 mit zunehmender Verdünnung allmählich verschwindet, ohne ihre Lage merklich zu verändern. Bei einer achtmolaren Lösung

von Calciumnitrat bzw. Cadmiumnitrat hatten beide Linien merklich die gleiche Intensität (vgl. Fig. 2).

Es ist die Frage, ob es sich hier um eine Aufspaltung der Doppelschwingung ω_4 handelt, d. h. ob beide Schwingungen vom gleichen, nur unsymmetrisch gewordenen Nitration ausgehen, oder ob — was uns aus verschiedenen Gründen wahrscheinlicher erscheint — die eine Schwingung bei 716 dem dissoziierten Ion, die andere irgendeinem veränderten Ion oder dem undissoziierten Molekül zukommt. Es dürfte sich hier — soviel mir bekannt ist — um den ersten Fall handeln, wo bei einem Salz, das unzweifelhaft zu den starken Elektrolyten zu rechnen ist, eine Linie auftritt, die nicht dem freien Ion zugeordnet werden kann. Es möge noch besonders

Fig. 2.
Ramanaufnahme (4 mal vergrößert) von 8 n-$Ca(NO_3)_2$. Ganz links bei *A* der langwellige Teil der Wasserbande, bei *B* der kurzwellige Teil der Wasserbande, der noch einmal in 2 Teilbanden aufgespalten ist. Bei *C* die von 4358 angeregte Linie $\Delta\nu = 1048$, rechts von ihr die entsprechenden von 4348 und 4339 erregten Linien. Bei *D* die Doppellinie $\Delta\nu = 741$ und 716, beide erregt durch 4358. Bei *E* Beginn der Schwärzung in der Umgebung von 4358.

darauf hingewiesen werden, daß in allen diesen Lösungen — soweit man es bei dieser Dispersion sagen kann — die Linie bei 1048 einfach ist, also sicher bei ihr keine Aufspaltung größer als 5 cm^{-1} vorhanden sein kann. Bei Li und Pb ließ es sich nicht sicher entscheiden, ob es sich um eine breite Linie oder um zwei nahe beieinander stehende verwaschene Linien handelt. Ihre $\Delta\nu$ wären dann etwa 710 und 726 für Pb, 718 und 728 für Li.

5. Ergebnisse für ω_3 $(\Delta\nu = 1390)$ *und* ω_2 $(\Delta\nu = 830)$. In kristallisierten Nitraten und — wenigstens nach manchen Forschern — auch in konzentrierten Lösungen soll noch eine Linie bei 1390 auftreten[1]). Auf meinen Platten zeigten sich jedoch nur bei $\lambda = 4280$ und 4300 schwache Banden, deren Ursprung noch ungeklärt ist. Nimmt man an, daß sie von 4047 angeregt sind, so ergibt sich ein $\Delta\nu = 1325$ bzw. 1445. Mit gleichen Frequenzdifferenzen gegen 4358 liegen ebenfalls zwei Banden; jedoch sind diese — wie eine Aufnahme mit Filter bewies — sicher wenigstens teilweise

[1]) K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. S. 344. C. Ramaswamy, Indian Journ. of Phys. **5**, 193, 1930.

durch 4047 angeregt, gehören also zur bekannten Wasserbande bei etwa 3400 cm^{-1}, die ja in Nitratlösungen weitgehend aufgespalten ist. Eine Aufklärung ist noch nicht gelungen.

Von der Hauptschwingung im Ultrarot ω_2 konnte auf meinen Aufnahmen auch keine Andeutung gefunden werden.

6. Breite der Nitratlinien in wässerigen Lösungen. Im Gegensatz zu den wasserfreien kristallisierten Nitraten sind die Linien des Nitrations in wässeriger Lösung recht unscharf (Gerlach, l. c.). ω_1 ist bei den meisten Salzlösungen etwa 10 cm^{-1} breit. Auffallend ist die große Linienbreite der konzentrierten Salpetersäure, die jedoch mit wachsender Verdünnung stark abnimmt. Für die 14,5-, 8- und 2 normale Lösung beträgt die Linienbreite etwa 15, 10 und 7 cm^{-1}. Die Linienbreiten wurden in der Weise bestimmt, daß am Komparator auf den stärksten Abfall der Schwärzung zu beiden Seiten der Linie eingestellt wurde. Durch gelegentliche Photometrierungen mit dem Hartmannschen Photometer wurden die so gemessenen Werte kontrolliert. Auch bei den meisten Salzlösungen scheinen die Linien mit zunehmender Verdünnung schärfer zu werden, jedoch sind bei ihnen die Unterschiede sicher nicht so stark wie bei der Säure.

Da unter dieser Unschärfe möglicherweise eine feinere Struktur verborgen sein konnte, und da deren Auffinden auch Licht in die Frage nach der Ursache der Verschiebung bringen könnte, so wurden eine Reihe von Salzen bei engem Spalt auf feinkörniger Platte photographiert und die Platten am Photometer ausgemessen. Jedoch zeigte sich nur bisweilen eine auch mit freiem Auge sichtbare Unsymmetrie der Linie. So fällt die Intensität der Ramanlinie bei konzentrierter $LiNO_3$-Lösung nach kürzeren Wellenlängen schneller ab als nach langen. Umgekehrt ist es bei Pb-, vielleicht auch bei Cd- und Ag-Lösungen. Es scheint also in Lösungen mit großem $\Delta\nu$ der Abfall nach der Seite der kleinen $\Delta\nu$ verhältnismäßig steil zu sein, und umgekehrt. Jedoch sind die Unterschiede in der Intensitätsverteilung keineswegs groß[1]). Wegen dieser Unsymmetrie durften zur exakten Bestimmung des $\Delta\nu$ nur solche Platten verwendet werden, auf denen die Nitratlinie etwa gleich stark geschwärzt war. Dies wurde durch Variation der Belichtungszeit zwischen $^3/_4$ und 12 Stunden erreicht.

7. Untersuchung des Polarisationszustandes der Linien. Um zu untersuchen, ob die Breite der Ramanlinie durch ein überlagertes Rotations-

[1]) Wir gehen dieser Frage zurzeit nach.

spektrum bedingt ist, wurden von einer Reihe von Salzen Polarisationsaufnahmen gemacht. Denn eine durch Rotation bedingte Verbreiterung müßte vollständig depolarisiert sein.

Die durch Zerlegung in einem Sénarmontprisma entstehenden beiden Bilder der Rohröffnung werden mit einer achromatischen Linse auf den Spalt abgebildet. (Brennweite der Linse 6 cm, Abstand Rohr—Linse 11 cm, Linse—Spalt 13 cm; Rohr, Linse und Sénarmontprisma waren auf einer optischen Bank montiert, so daß durch Verschieben des Prismas die beiden Bilder der Rohröffnung zu unmittelbarer Berührung gebracht werden konnten. Der Abstand des Sénarmonts vom Spalt war etwa 11 cm.) Da die Polarisationsrichtung in beiden Bildern unter 45° gegen den Spalt geneigt war, wurden beide Komponenten im Spektrographen in gleicher Weise geschwächt. Dies wurde auch noch durch besondere Versuche kontrolliert. Da mit der gleichen Apparatur kurz vorher auch Benzol, bei dem der Polarisationsgrad der meisten Linien gut bekannt ist, aufgenommen wurde, so lassen sich durch den Vergleich auch ungefähre quantitative Angaben über den Polarisationszustand machen. Es ergab sich, daß ω_1 *ebenso stark wie die Linie* $\Delta\nu = 991$ *im Benzol, also fast vollständig polarisiert ist.* Dies ist auch nach Placzek[1]) wegen der großen Symmetrie dieser Schwingung zu erwarten. Analog ist z. B. auch die entsprechende Schwingung in $CHCl_3$ ($\Delta\nu = 668$) fast vollständig polarisiert. π- und σ-Komponente der Linie sind bei gleicher Schwärzung etwa gleich breit, so daß also *keine Rotationsverbreiterung vorliegen kann.*

ω_4 ist fast vollständig depolarisiert, ϱ dürfte in der Nähe von $^6/_7$ liegen. Dies ist ja auch wegen der Entartung dieser Schwingung zu erwarten[2]).

8. Untersuchung geschmolzener Nitrate. Da es wünschenswert erschien, das Verhalten des Ramanspektrums zu noch höheren Konzentrationen zu verfolgen, wurde auch noch geschmolzenes KNO_3 (Schmelzpunkt 339°) und wasserfreies $LiNO_3$ (Schmelzpunkt 264°)[3]) untersucht. Um sicher zu sein, ob tatsächlich die wasserfreien Salze vorlagen, wurden die Schmelzpunkte bestimmt. Es ergaben sich 340 bis 350° bzw. 265°. Im Anschluß an Dadieu[4]) bestand die Apparatur aus einem Glasrohr ($2r = 1$ cm), um das der Heizdraht — Windung von Windung 3 mm entfernt — gewickelt war. Es erwies sich als notwendig, die Rohrenden durch überstehende

[1]) Leipziger Vorträge 1931, S. 84.
[2]) G. Placzek, Leipziger Vorträge 1931, S. 84.
[3]) Angaben nach F. Ephraim, Anorg. Chem. S. 593, 4. Aufl.
[4]) Siehe K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. S. 36.

Messingrohrstutzen, die dicht mit dem Heizdraht umwickelt waren, noch besonders zu erhitzen. Wegen der Wärmeausdehnung des Drahtes verschoben sich die einzelnen Drahtwindungen leicht gegeneinander, und da dies zu einer lokalen Überhitzung des Rohres führte, wurde oben längs des Rohres mit Talg-Wasserglaskitt, der aus optischen Gründen mit Frescoschwarz gefärbt war, eine Asbestschnur aufgekittet und in diese die Drahtwindungen eingedrückt. Über dieses Rohr wurde dann als Wärmeschutz noch ein zweites, weiteres Glasrohr geschoben.

Im wesentlichen zeigen die Aufnahmen das gleiche Bild wie die Salzlösungen. *Insbesondere ist auch der Polarisationsgrad und das Intensitätsverhältnis von $\omega_1 : \omega_4$ dasselbe.* Die Ausmessung der Platten ergab:

Salz	cm^{-1}	Breite cm^{-1}	cm^{-1}	Breite cm^{-1}
KNO_3	713	15	1047,2	9
$LiNO_3$	—[1])	—	1062	12

9. ω_1 im Kristall, in der Schmelze und in der wässerigen Lösung. Im folgenden wird die Lage der Ramanlinien in der Lösung mit der im Kristall und in der Schmelze verglichen (Tabelle 6). Die Angaben für ω_1 für die mit verschiedenem Wassergehalt kristallisierenden Salze sind der Arbeit Gerlachs (Ann. d. Phys. **5**, 196, 1930) entnommen.

Tabelle 6.

$LiNO_3$ . .	Kristall: — Lösung: 1051	6,8 normal	1055,5 1054 + $3H_2O$	wasserfreies Salz: 1086 geschmolzen: 1062
			1073 — + $\frac{1}{3}H_2O$	
$NaNO_3$ . .	Kristall: — Lösung: 1051	8 normal	— —	1067,5 —
KNO_3 . .	Kristall: — Lösung: 1047	2 normal	— —	1048,4 711 geschmolzen: 1047,2 713
$CaNO_3$ . .	Kristall: — Lösung: 1048	8 normal	1044,6 1050 + $4H_2O$	1064,3 —
$AgNO_3$ . .	Kristall: — Lösung: 1042	7 normal	— —	1045 —
$Pb(NO_3)_2$.	Kristall: — Lösung: 1044	4 normal	— —	1045 —

wasserfreies Salz

[1]) Zu lichtschwach zum Messen.

Die Messungen an $LiNO_3$ gestatten eine vollständige Darstellung der Größe der Ramanfrequenz als Funktion des Molenbruchs (Zahl der Nitratsalzmoleküle/Zahl der Nitratsalz + Wassermoleküle) (Fig. 3). Die Kreise sind meine Messungen an Lösungen, die Kreuze die Messungen Gerlachs an festen Kristallhydraten. Bemerkenswert ist, daß die beiden Messungen des Trihydrats kristallisiert und geschmolzen innerhalb der Fehlergrenzen das gleiche $\Delta\nu$ liefern. Bemerkenswert ist der Wert des geschmolzenen wasserfreien Salzes, welcher viel kleiner ist als der des wasserfreien Kristalls. Nun kann möglicherweise auch die hohe Temperatur — analog zu den Ergebnissen im Abschnitt 3 — eine Verkleinerung des $\Delta\nu$ verursacht haben. Jedoch ist es bei der Größe der Verschiebung wahrscheinlicher, daß hier die Zerstörung des Gitters beim Schmelzen die ausschlaggebende Rolle spielt. Zur Entscheidung wäre eine Untersuchung des festen Salzes kurz unterhalb seines Schmelzpunktes angezeigt. Im Gegensatz hierzu ergibt sich bei Ca beim Übergang vom kristallisierten zum geschmolzenen (übersättigten) Tetrahydrat, die beide bei der gleichen Temperatur untersucht wurden, eine Vergrößerung des $\Delta\nu$.

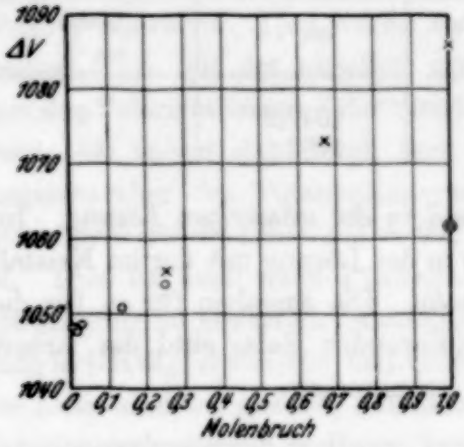


Fig. 3. Abhängigkeit der Ramanfrequenz vom Molenbruch ($LiNO_3$).
Kreise: Meine Messungen an Lösungen aus Fig. 1.
Kreuze: Messungen Gerlachs (l. c.) an $LiNO_3$-Kristallen.
Doppelkreis ganz rechts: Wert für das geschmolzene wasserfreie Salz.

Der Vergleich zwischen Kristall und Lösung bei den übrigen Salzen liefert vorerst nur schwer deutbare Ergebnisse. Besonders auffällig ist wohl folgendes: Bei Ag und vielleicht auch bei Pb zeigt der Wert für die konzentrierte Lösung die größte Abweichung von dem bei der verdünnten Lösung gefundenen Wert 1048 cm^{-1}, während das wasserfreie Salz wieder näher bei 1048 liegt. Hier scheint sich also in ganz spezieller Weise der Einbau ins Gitter bemerkbar zu machen. *Wenn nach den verhältnismäßig wenigen untersuchten Fällen eine allgemeine Aussage gestattet ist*, so läßt sich vielleicht so viel sagen: Salze, deren wasserfreie Kristalle einen Wert oberhalb 1048 ergeben, ergeben auch schon in der konzentrierten Lösung einen Wert über 1048, und ebenso gilt auch das Umgekehrte. Da nun nach Gerlach (l. c., besonders Fig. 2) das $\Delta\nu$ im wasserfreien Salz mit wachsendem Atomgewicht abnimmt, so würde sich das auch mit dem decken, was wir im Anschluß an Tabelle 3 für wahrscheinlich gehalten haben.

Zusammenfassung.

Ergebnisse: I. Für ω_1.

1. In konzentrierten Nitratlösungen ist die Lage der Linien vom Kation und der Konzentration abhängig.

2. Für alle verdünnten Lösungen ergibt sich etwa die gleiche Lage ($\Delta \nu \simeq 1048\,\mathrm{cm}^{-1} \pm 1$).

3. In Mischungen verschiedener Salze erscheint die Lage von ω_1 allein durch die Konzentration des Kations bestimmt zu sein.

4. Bei Erhöhung der Temperatur verkleinert sich bei Li- und Cd-Nitratlösungen das $\Delta \nu$.

5. ω_1 ist fast vollständig polarisiert.

6. Die Linienbreite beträgt rund $10\,\mathrm{cm}^{-1}$; bei wachsender Verdünnung scheint die Linie schärfer zu werden.

7. Es werden die Messungen an Lösungen und geschmolzenen Nitraten mit früheren Messungen an Kristallen und ihren verschiedenen Hydraten verglichen.

II. Für ω_4.

8. Die meisten Nitratlösungen zeigen eine breite Ramanlinie mit $\Delta \nu = 720\,\mathrm{cm}^{-1}$.

9. Bei Ca und Cd erscheinen jedoch zwei Linien bei etwa 716 und $741\,\mathrm{cm}^{-1}$. Beim Verdünnen der Lösung verschwindet die Linie bei $741\,\mathrm{cm}^{-1}$. Vielleicht ist auch die Linie bei Pb und Li doppelt.

10. ω_4 ist vollständig depolarisiert.

Vorstehende Untersuchung wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Walther Gerlach ausgeführt; auch Herrn Privatdozent Dr. W. Schütz habe ich für seine Beratung zu danken.

München, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1932.

Über langsame Quecksilber-Ionenstrahlen [1]).

Von **Fr. Beyerlein** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juni 1932.)

Untersuchung und elektromagnetische Analyse langsamer Ionenstrahlen aus Quecksilber, welche bei der Strömung von Quecksilberdampf durch Düsen auftreten.

Eine Glaskugel R (Fig. 1) von etwa 15 bis 20 cm Durchmesser hat einen an einer Stelle verengten, mit Quecksilber gefüllten Ansatz Q. An der Ansatzstelle ist eine Außenelektrode A angebracht, gegenüber dem Ansatz

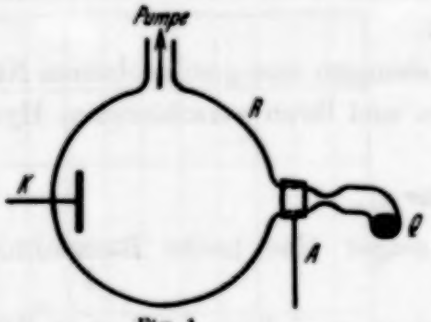


Fig. 1.
Versuchsanordnung zur Demonstration.

eine Kathode K. Ist R evakuiert und Q auf etwa 80° erhitzt, so strömt ein Quecksilberdampfstrahl in die Kugel. Wird bei A und K ein Induktorium angelegt — wobei K Kathode sein muß —, so erscheint ein hellleuchtender, scharfbegrenzter Dampfstrahl. Durch Annäherung eines Stabmagneten wird dieser Dampfstrahl als positiver Strom abgelenkt [2]).

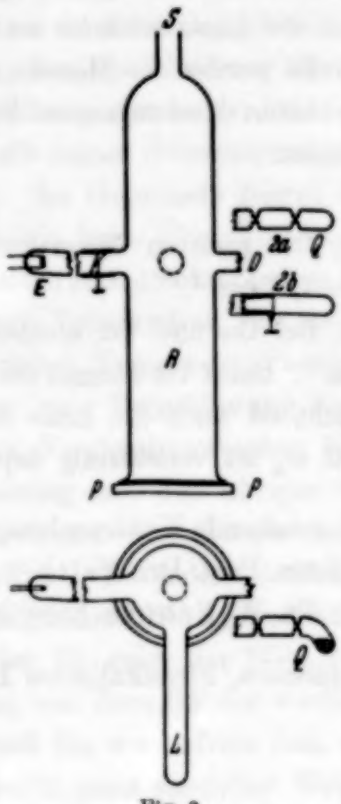


Fig. 2.
Versuchsrohr für die $\frac{e}{m}$-Messung.

I. Die Ionenstrahlen. Zur Untersuchung dieses Ionenstrahls wurden Rohre nach Fig. 2 benutzt. Dasselbe ist 50 bis 55 mm weit, bei S an die Pumpe angeschlossen; bei D liegt die Außenanode, bei E die Kathode (Tellerelektrode oder Glühelektrode); bei K ist ein Erdungsring vorgesehen.

---

[1]) Tübinger Dissertation 1929.

[2]) Vorlesungs-Demonstrationsversuch von Herrn Prof. W. Gerlach.

L wird mit flüssiger Luft gekühlt; PP ist eine große Quarzplatte, durch welche beobachtet bzw. photographiert wird. An Stelle des Ansatzes a (mit zwei Verengungen) dient auch ein Ansatz b (Fig 2). Er enthält innen einen dünnwandigen Eisenzylinder mit einer 1 mm weiten Düse in der Basis, welcher federnd an das Glasrohr anschließt und einen eingeschmolzenen Platindraht berührt.

Nach Evakuierung der Apparatur und Erwärmung des Quecksilbers auf etwa 80° beobachtet man bei gleichzeitiger Entladung durch das Rohr einen Quecksilberdampfstrahl nach Fig. 3a. Ist der Druck im Beobachtungsrohr etwas höher, so wird (Fig. 3b) der Strahl diffus, während die Auftreffstelle des Strahles mit einer leuchtenden Wolke umgeben ist. Bei noch höherem Druck erhält man eine Entladung nach Fig. 3c. Wird die Hochspannungsquelle umgepolt (Kathode am Entstehungsort des Strahles), so wird der leuchtende Strahl direkt hinter der Düse breit auseinandergezogen. Trifft der Strahl auf eine Stelle der Glaswand auf, an welcher bereits Quecksilber kondensiert ist, so wird nach einiger Zeit der Strahl an dieser Stelle spiegelartig reflektiert (siehe unten Fig. 4, Pfeil).

Fig. 3a.

Fig. 3b.

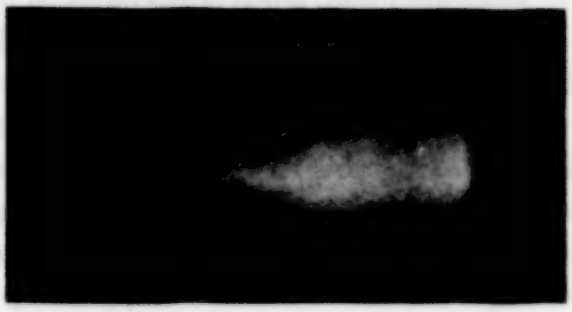


Fig. 3c.
Hg-Dampfstrahl.

Zur magnetischen Ablenkung des Strahles ist über das Rohr R (Fig. 2, Querschnitt) eine geeichte Feldspule geschoben. Bei gutem Vakuum im Versuchsrohr wird der Strahl unmittelbar nach dem Austritt aus der Düse abgelenkt, und zwar zunächst in eine Kreisbahn (Fig. 4). Im weiteren Verlauf wird der Strahl dann gestreckter oder sogar gegen die

Kathode hingezogen. Die Lichtintensität des abgelenkten Strahles klingt wesentlich schneller ab als die des unabgelenkten. Bei gutem Vakuum ist bei Erregung des magnetischen Feldes nur ein abgelenkter Strahl sichtbar. Fig. 4 zeigt in *o* einen Strahl ohne Magnetfeld; in *m* einen magnetisch abgelenkten Strahl. Man sieht bei diesem Strahl sehr deutlich die Reflexion an der mit Quecksilber beschlagenen Glaswand (die Quecksilbertropfen auf der Glaswand sind durch reflektiertes Licht zu erkennen). Bei schlechterem Vakuum

Fig. 4.
o = ohne Magnetfeld, m = mit Magnetfeld.
Der Pfeil zeigt die Stelle elektrostatischer Reflexion.

— wenn der Strahl schon etwas diffus ist oder auch bei hohem Dampfdruck des Hg hinter der Düse — bleibt ein Teil des unabgelenkten Strahles erhalten (Fig. 5).

Die magnetische Ablenkung des Strahles ist unabhängig davon, ob die Entladung erregt ist oder nicht, wie man an der Verlegung der Kondensationsstelle unter der Wirkung eines magnetischen Feldes erkennt. Ein Versuch, den Quecksilberstrahl ohne Entladung zu photographieren (infolge etwaiger Emission ultravioletter Strahlen) ist nicht gelungen. Günstigstenfalls gelang es, den Strahl 7 bis 10 Minuten konstant zu erhalten. In dieser Zeit blieb eine photographische Platte, auf welcher der nichtleuchtende Strahl mit einem starken Quarzfluoritachromaten abgebildet war, völlig ohne Schwärzung[1]).

[1]) Ein sehr dünnes Quarzröhrchen mit Düse und Stanniolaußenelektroden, auf Hochvakuum gepumpt, mit einem Quecksilbertropfen versehen und dann

Unter dem Einfluß des magnetischen Feldes tritt noch eine weitere Erscheinung ein. Ist der Druck im Beobachtungsraum von der Größenordnung 10^{-5} mm, so wird jeweils nur *ein* scharfer, abgelenkter Strahl beobachtet. Wird der Druck auf 10^{-3} bis 10^{-4} mm Hg gesteigert, so treten bei Einschaltung des Magnetfeldes mehrere diskrete, verschieden stark abgelenkte Strahlen auf. Es wurden bis zu vier Strahlen gleichzeitig beobachtet, wobei die am stärksten abgelenkten am lichtschwächsten waren und auch am meisten diffus.

Zur Erklärung der beschriebenen Versuche wurde die Hypothese aufgestellt, daß in dem Quecksilberstrahl beim Durchströmen durch die Glas-

Temperatur 115° C, höherer Druck im Beobachtungsraum.

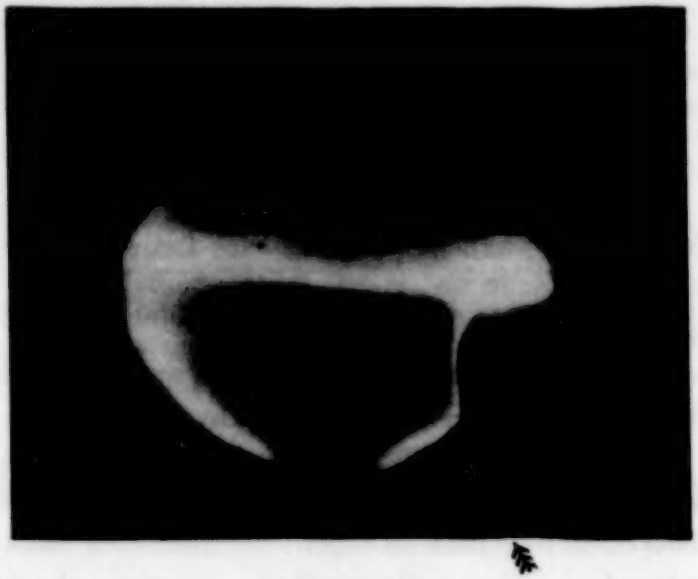


Fig. 5.
Bei $H = 300$ Gauß ist sowohl ein stark abgelenkter als ein unabgelenkter Strahl vorhanden.

düse oder die Metalldüse positive Ionen auftreten, die mit der Geschwindigkeit, welche durch die Temperatur des Quecksilberansatzrohres gegeben ist, geradlinig in den Beobachtungsraum hineinfliegen. Zur Prüfung dieser Hypothese wurden die magnetisch abgelenkten Strahlen durch das Beobachtungsfenster hindurch mit einem Buschobjektiv der Lichtstärke 1 : 1,8 (8,5 cm Brennweite) in etwa natürlicher Größe bei Belichtungszeiten von

abgeschmolzen, zeigt einen Hg-Strahl, sobald geheizt und an die Elektroden Spannung angelegt wird. Ohne Spannung ist nicht die geringste Schwärzung einer photographischen Platte zu erreichen, auch wenn man nicht den dunklen Strahl abbildet, sondern das Röhrchen direkt auf die Platte legt. Die ultravioletten Resonanzlinien sind also wohl sicher nicht vorhanden.

30 bis 80 sec auf Hauff-Flavin-Platten photographiert. Das genaue Vergrößerungsverhältnis wurde jeweils ermittelt. Bei diesen Versuchen wurden sowohl die Feldstärke bei konstant gehaltener Verdampfungstemperatur wie auch die Verdampfungstemperatur selbst variiert. *Es ergab sich, daß bei gleichen Feldstärken die Krümmung mit zunehmender Verdampfungstemperatur abnahm.* Zur Bestimmung der Krümmungsradien steht nur ein kleiner Teil des Strahles zur Verfügung, weil — wie bei Fig. 4 erläutert — mit Annäherung an die Gegenseite des Glasgefäßes (offensichtlich durch elektrische Einflüsse) eine Verzerrung der magnetischen Krümmung eintritt. Durch Anlegen von Kreisscheiben ließ sich eine Genauigkeit der Bestimmung des Krümmungsradius von 7% erreichen. Die Temperatur des verdampften Quecksilbers wurde von 90 bis 230° variiert.

II. Die spezifische Ladung der Ionen. Setzt man in die bekannte elektrodynamische Gleichung für die Ablenkung geladener Teilchen der Masse m und der Geschwindigkeit v

$$e v H = \frac{m v^2}{r}$$

die aus der Temperatur gaskinetisch berechnete Temperaturgeschwindigkeit $v = 15790 \sqrt{\frac{T}{m}}$ cm/sec ein, so ergeben sich für die spezifische Ladung $\frac{e}{m}$ Werte, welche sich zwanglos als Quecksilberionen zugeordnet deuten lassen.

In der Fig. 6 sind die gemessenen Werte eingetragen. Die beiden gestrichelten Geraden geben die für die angeschriebenen Ionen berechneten Werte für die beiden Grenzen des Quecksilbermolekulargewichtes 197 und 204 an. Hierzu ist folgendes zu sagen: Bei höchstem Vakuum im Beobachtungsraum wurde — wie bereits erwähnt — nur ein abgelenkter Strahl beobachtet. Dieser lieferte eine spezifische Ladung von 70 CGS-Einheiten, die zuerst nicht gedeutet werden konnte. Bei etwas höherem Druck im Beobachtungsraum traten immer zwei intensive Strahlen auf, mit der spezifischen Ladung von rund 48 und 95 CGS-Einheiten. Sie entsprechen also Atomionenstrahlen mit einer Geschwindigkeit gleich der thermischen Geschwindigkeit im Verdampfungsraum und einer bzw. zwei positiven Ladungen. Die beiden anderen meist noch auftretenden Strahlen gehören zu Ionen höherer Ladung, waren aber zu schwach und zu diffus, um genau ausgewertet werden zu können[1]); nur ein einziger Strahl war auswertbar (s. unten!).

[1]) Die Messungen sind in Einklang mit der Annahme von Hg^{4+}- und Hg^{8+}-Ionen, die wohl in der Entladung erst entstehen.

Auf die Deutung des Strahles mit der scheinbaren spezifischen Ladung von 70 Einheiten als Molekülionenstrahl Hg_2^{++} mit dem wahren $\frac{e}{m}$-Wert von ~ 48 brachte uns eine zufällige Beobachtung. Nach einer Reinigung der Röhre war in dem Düsenansatz etwas Benzol zurückgeblieben. Als dieses bei starkem Pumpen verdampfte, und die Entladungsspannung an die Elektroden angelegt wurde, zeigte sich ein leuchtender Strahl, welcher

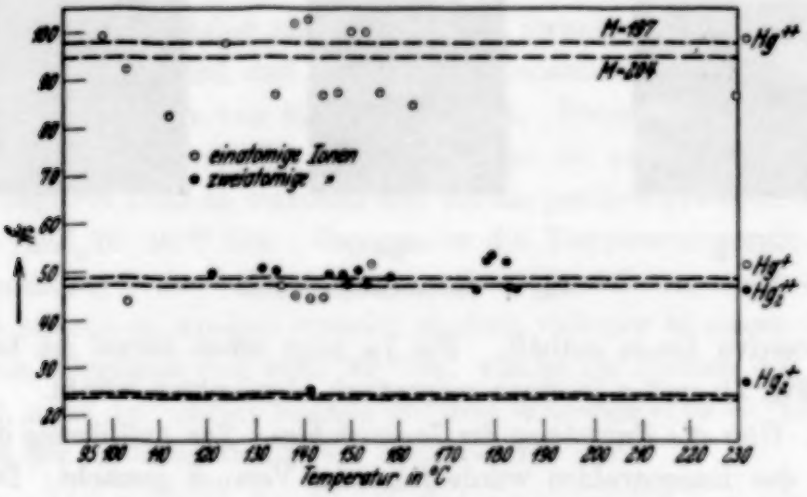


Fig. 6.

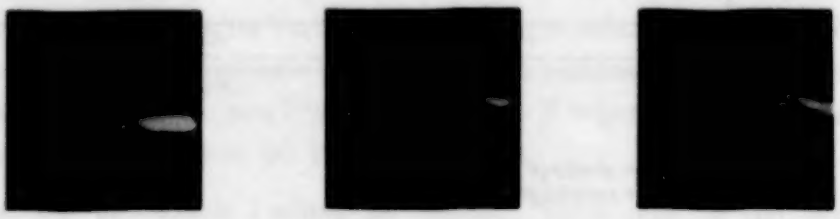
$\frac{e}{m}$-Werte der Strahlen als Funktion der Temperatur.

ebenfalls magnetisch ablenkbar war. Die spektroskopischen Beobachtungen zeigten eindeutig, daß der Strahl aus Benzol bestand. Eine $\frac{e}{m}$-Messung lieferte unter der Annahme einer einfachen Ladung ein Benzolmolekül von dem scheinbaren Molekulargewicht von etwa 400. Dieses kann nur so zustande kommen, daß sich eine größere Anzahl, etwa vier bis sechs, Moleküle zu einem Ion zusammengelagert haben. Daher wurde jetzt probiert, die durch Atomionen unerklärliche spezifische Ladung von 70 Einheiten als ein Hg_2^{++}-Ion zu deuten, welches ebenfalls mit der seinem doppelten Molekulargewicht entsprechenden gaskinetischen Geschwindigkeit aus der Düse herausfliegt. Die in Fig. 6 eingezeichneten Punkte zeigen, daß in der Tat diese Messungen sich zwanglos als doppelt positiv geladene Hg_2-Molekülionen deuten lassen. Auch der eine oben erwähnte Strahl läßt sich als einfach geladenes Hg_2-Ion deuten.

Die Lage der Punkte in der Fig. 6 läßt keinen Zweifel, daß der Dampfstrahl nach Durchströmung der Düse aus positiven Quecksilberionen be-

steht, die mit Temperaturgeschwindigkeit fliegen. Sämtliche gemessenen Werte ordnen sich zwanglos um die berechneten Größen.

Es wurde versucht, gleichartige Versuche auch mit Natrium zu machen, jedoch ergaben sich trotz umfangreicher Versuche zuviel Schwierigkeiten, als daß es möglich gewesen wäre, einen Strahl genügend großer Dampfdichte während mehrerer Minuten konstant herzustellen. Immerhin konnte mit Sicherheit der Nachweis erbracht werden, daß auch der Na-Dampf-



a b c

Fig. 7. Natriumdampfstrahlen.

strahl positive Ionen enthält. Fig. 7a zeigt einen Strahl im feldfreien Raum, Fig. 7b und c je einen magnetisch abgelenkten Strahl.

III. Über die Entstehung der Ionenstrahlen. Zur Aufklärung der Entstehung der Ionenstrahlen wurde folgender Versuch gemacht: Der oben beschriebenen Eisendüse stand in 4 cm Abstand ein auf einem dünnen eisernen Ring aufgespanntes engmaschiges Kupfernetz gegenüber. Zunächst wurde das Quecksilber auf etwa 200° angeheizt und durch Anlegung einer Entladungsspannung zwischen Netz und Düse festgestellt, daß der Quecksilberstrahl auf das Netz auftraf. Hierbei war der Dampfdruck in der Nähe des Strahles beträchtlich hoch, so daß der Strahl während der Entladung von einer helleuchtenden Wolke umgeben war und etwa das Aussehen von Fig. 3c hatte. Sodann wurde die Hochspannungsquelle weggenommen, Düse und Kupferdrahtnetz zunächst geerdet und die Düse mit einem Fadenelektrometer von 40 Volt Meßbereich, das Drahtnetz mit einem Blattelektrometer verbunden. Sofort zeigten sich erhebliche Aufladungen. Die Düse lud sich negativ auf bis zu Werten, die den Meßbereich des Instruments überschritten. Das Drahtnetz, auf welchem die ankommenden positiven Ionen ihre Ladung abgaben und der Dampf sich kondensierte, lud sich positiv auf 600 bis 700 Volt auf. Diese Ladung blieb dann konstant erhalten. Bis zu welchem Endwert die negative Ladung der Düse wirklich geht, konnte nicht festgestellt werden, da die Isolierung der Düse Schwierigkeiten machte. Auch diese Versuche zeigen also wieder, daß der Quecksilberstrahl in einem Transport von positiven Ionen besteht.

Die Tatsache, daß ein positives Ion mit Temperaturgeschwindigkeit noch auf eine positiv geladene Platte auftreffen kann, obwohl sie auf einige hundert Volt aufgeladen ist, ebenso die Tatsache, daß ein positives Ion mit Temperaturgeschwindigkeit die sich negativ aufladende Düse verlassen kann, scheint zunächst schwierig zu deuten. Man hat es hier jedoch offenbar mit dem gleichen Problem zu tun, welches E. Meyer und W. Gerlach zur Deutung der lichtelektrischen Aufladung von ultramikroskopischen Metallteilchen in einem Schwebekondensator behandelt haben[1]).

Nehmen wir zunächst an, daß das Feld zwischen Düse und Aufladeplatte homogen sei und daß sich bei der Endaufladung zwischen beiden eine Potentialdifferenz von 600 Volt befindet. Dann wäre die Feldstärke rund 0,5 stat. Einh./cm. Die Energie, welche ein positives Ion braucht, um die negative Düse zu verlassen und auf die positive Platte zu kommen, ist also rund $10 \cdot 10^{-10}$ Erg. Dagegen ist die Temperaturenergie von der Größenordnung $6 \cdot 10^{-14}$ Erg. Da aber diese Überführung nicht auf einer geraden Strecke zu erfolgen braucht, sondern vielmehr in einem Gase mit der freien Weglänge von rund 10^{-4} cm, welche im Bereich des Strahles herrscht, so ist die mittlere Energie pro freie Weglänge etwa $10 \cdot 10^{-14}$ Erg., also von der Größenordnung der Temperaturenergie.

Man sieht somit, daß solche Aufladungen unter den gegebenen Bedingungen durchaus möglich sind. Eine nähere Durchrechnung dagegen ist nicht durchführbar; die Feldverteilung ist ja sicherlich inhomogen, möglicherweise dürften auch Wandaufladungen den Übergang der Ionen noch erleichtern. Auch Versuche mit definierten Potentialen in der Umgebung des Strahles führten zu keinem Resultat. Vielleicht ist nur das eine zu bemerken, daß die Aufladeversuche nur dann sicher gelangen und reproduzierbar waren, wenn die Strahldichte genügend hoch war. Bei sehr scharfen Strahlen (niederer Dampfdruck) traten höchstens schwache Aufladungen ein.

Die Bildung der positiven Ionen ist also offenbar ein reibungselektrischer Vorgang an der Düse, wobei sich kein qualitativer Unterschied ergab, wenn die Düse aus Eisen oder aus Glas war. Der Vorgang ist so von der gleichen Art, wie er von Perucca[2]) und Schirmann[3]) untersucht worden ist. Auch Perucca findet eine Aufladung seines Kollektors

---

[1]) E. Meyer u. W. Gerlach, ZS. f. Phys. **45**, 177, 1914; besonders **47**, 227, 1915.

[2]) E. Perucca, ZS. f. Phys. **34**, 121, 1925.

[3]) A. Schirmann, ebenda **46**, 209, 1928.

von 500 Volt, und die vorstehenden Überlegungen geben für diese unerwartet hohe Aufladung eine plausible Deutung. Es ist möglich, daß Perucca[1]) jetzt an einen gleichen Vorgang denkt, daß er unter „der Mitwirkung der einander folgenden und übereinstimmenden, aus dem Flusse von fortwährend hinzugefügtem Dampf erhaltenen Stöße" die Wirkung eines gleichartigen Diffusionsvorgangs, wie er vorstehend skizziert ist, versteht. Besonders bemerkt sei, daß wir Vorgänge, welche eine Möglichkeit zulassen würden, die Ionenbildung als „Wasserfallelektrizität" im Sinne Lenards zu erklären, nicht beobachtet haben.

IV. Einige weitere Versuche mit den Ionenstrahlen. Die in Fig. 3a gezeigte Form des Strahles ist besonders gegen das Ende hin wesentlich schmäler, als sie nach den geometrischen Abmessungen der Düse sein sollte. Sie hat keineswegs die Form eines Molekularstrahls, vielmehr die eines „Fadenstrahls", d. h. die Ionen werden durch elektrische Wechselwirkung mit der Umgebung oder mit sich selbst zusammengehalten. Die Messung der spezifischen Ladung zeigt jedoch, daß die Fortschreitungsgeschwindigkeit des Ionenstrahls hierdurch nicht merklich verändert sein kann.

Wurde an Stelle einer runden Düse eine Düse von 1,2 mm Durchmesser gewählt, deren Rand an einer Stelle eingekerbt war, so entstand ein kräftiger Strahl, um welchen sich (von der Einkerbung ausgehend) eine bandförmige Fahne in Form einer steilen Schraube von etwa 25 mm Ganghöhe herumwickelte. Auch bei magnetischer Ablenkung blieb diese Form des Strahles bestehen. Fig. 8 zeigt ein solches Bild des abgelenkten Strahles. Man erkennt deutlich die Ablenkung des gesamten Strahles und weiterhin, daß derselbe zuerst nach oben, dann nach unten und dann wieder nach oben verbreitert erscheint.

Ein weiterer Versuch wurde mit einer Doppeldüse gemacht, welche aus zwei Löchern im Abstand von 4 mm bestand. Bei niedrigem Druck des Quecksilbers erhielt man dann zwei scharfe, annähernd parallele Strahlen. Bei magnetischer Ablenkung werden beide Strahlen auch parallel zueinander abgelenkt. Bei Erhöhung der Dampfdichte im Quecksilberraum treten aus der Düse zunächst zwei Strahlen aus, welche sich aber schon nach kurzer Zeit zu einem Strahl vereinigen, und zwar ist es immer so, daß der schwächere Strahl (die eine Öffnung war etwas enger als die andere) zu dem stärkeren sich hinbewegt und dann mit diesem Strahl vereinigt bleibt. Fig. 9 zeigt diesen Vorgang. Während des Beginns der Aufnahme

[1]) E. Perucca, ZS. f. Phys. **46**, 747, 1928.

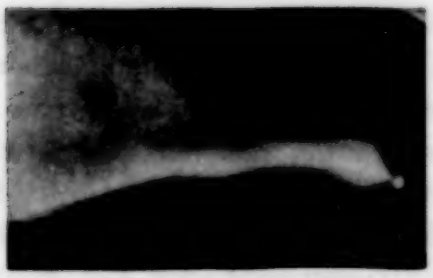


Fig. 8.
Magnetisch abgelenkter Strahl mit umwickelter Fahne.

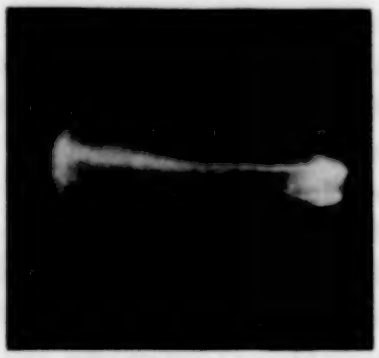


Fig. 9.
Doppeldüsenstrahl ohne Magnetfeld.

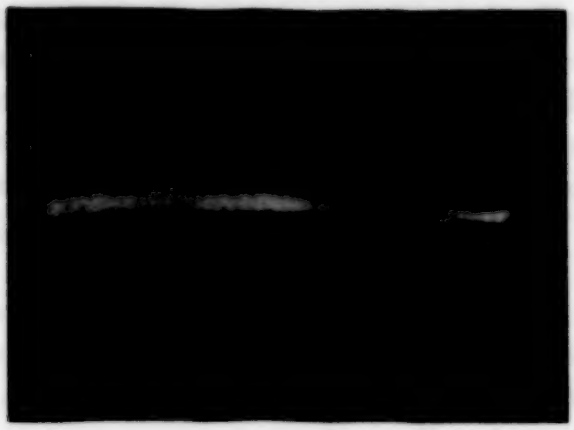


Fig. 10 a.

Fig. 10 b.

Fig. 10 c.

Doppeldüsenstrahl bei schlechterem Vakuum.
a, b ohne Feld, c mit Feld.

waren zwei Strahlen vorhanden. Dann wurde die Heizung etwas gesteigert, worauf plötzlich der untere Strahl in den oberen übersprang. Bei konstanten Verhältnissen wurde nun die Aufnahme gemacht; während der Belichtungszeit sprang mehrmals der untere Strahl zwischen seiner geradlinigen Bahn und der nach dem oberen Strahl führenden Bahn hin und her, in Zeiträumen von der Größenordnung 1 Sekunde. Wie genau der Strahl zwischen den beiden gleichen Bahnen hin und her springt, sieht man an der Schärfe der Aufnahme 9. Aufnahme 10a bis c zeigen den gleichen Vorgang bei einem schlechteren Vakuum. Auf Aufnahme 10a (höherer Dampfdruck) vereinigen sich die beiden Strahlen bald nach dem Austritt hinter der Düse durch Ablenkung *beider* Strahlen vom geradlinigen Wege und wickeln sich dann umeinander auf (in der Photographie kommt dies nur in der periodischen Zunahme der Intensität zur Geltung, wenn die beiden Strahlen gerade in der Blickrichtung voreinander liegen). Bei noch höherem Quecksilberdampfdruck entsteht die in 10b gezeichnete Form. Man erkennt wieder die geradlinige Bahn der beiden austretenden Strahlen, ihr Abbiegen und die Entstehung einer äußerst scharf begrenzten V-förmigen Leuchterscheinung in der Mitte zwischen den beiden Strahlen. Fig. 10c zeigt die gleiche Erscheinung bei magnetischer Ablenkung der beiden Strahlen. Auch hier ist die Ausbildung des V-förmigen Leuchtphänomens klar zu sehen.

Es wurden mehrere Versuche gemacht, um den einen Ionenstrahl durch einen stromdurchflossenen Draht zu ersetzen; jedoch alle diese Versuche sind mißglückt, da das Einbringen jeder Sonde in die Nähe des Strahles sofort die Stabilität desselben stört.

Die Untersuchung des Spektrums des Quecksilberstrahls brachte keine wesentlichen Aussagen. Zur Aufnahme mit großer Dispersion war die Lichtstärke und die Lebensdauer des Strahles zu klein. Es konnte nur festgestellt werden, daß einige Linien andere Intensitätsverhältnisse besitzen als in der Dampflampe (z. B. 2925, 2857); ferner war eine ziemlich starke Bandenemission bei 3508, 3470, 3250 und 3060 Å auffällig.

Zusammenfassung.

1. Bei der Strömung von Quecksilberdampf durch Düsen aus Glas oder Eisen entstehen positive Ionenstrahlen von Temperaturgeschwindigkeit.

2. Die spezifische Ladung liefert vor allem Ionen von Hg und Hg_2.

3. Bei tiefem Druck und niederer Strahldichte besteht der Strahl einheitlich aus Hg_2^{++}-Ionen. Bei höherer Strahldichte treten auch andere Ionen neben einem magnetisch nicht ablenkbaren Strahl auf.

4. Es werden einige Versuche über die Wechselwirkung zweier parallel laufender Ionenstrahlen beschrieben.

5. Bei der Entstehung des Ionenstrahls lädt sich die Düse negativ auf; es wird eine gaskinetische Deutung der hohen Aufladungspotentiale gegeben.

Vorstehende Untersuchung wurde im Physikalischen Institut der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. W. Gerlach ausgeführt. Ihm sowie Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Schütz habe ich für Rat und Hilfe zu danken.

Elementare wellentheoretische Ableitung der Abbildungsverhältnisse bei Hohlspiegeln und Linsen.

Von **Wilhelm Westphal** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juli 1932.)

Es wird eine einfache Ableitung der Abbildungsgesetze an Hohlspiegeln und Linsen gegeben auf Grund der Tatsache, daß alle über den Spiegel oder die Linse vom Gegenstandspunkt zum Bildpunkt führenden optischen Lichtwege gleich groß sein müssen.

In einer gelegentlichen Bemerkung machte mich Herr Orowan darauf aufmerksam, daß bei der Abbildung durch Hohlspiegel und Linsen der reelle Bildpunkt dem Gegenstandspunkt durch die Bedingung zugeordnet ist, daß alle von dem einen Punkte über den Spiegel oder die Linse nach dem anderen Punkt führenden optischen Lichtwege gleich groß sind. Denn nur in diesem Fall interferieren alle Strahlen so, daß ein Maximum der Lichtwirkung im Bildpunkt zustande kommt. In Verfolg dieses Gedankens bemerkte ich, daß es auf Grund dieser Bedingung möglich ist, die Abbildungsverhältnisse bei Spiegeln und Linsen auf eine sehr einfache Weise abzuleiten. Da diese Ableitung bisher nirgends veröffentlicht zu sein scheint, und weil sie so einfach ist, daß sie auch im Elementarunterricht gebraucht werden kann, so glaube ich, daß ein gewisses Interesse an ihrer Mitteilung bestehen könnte.

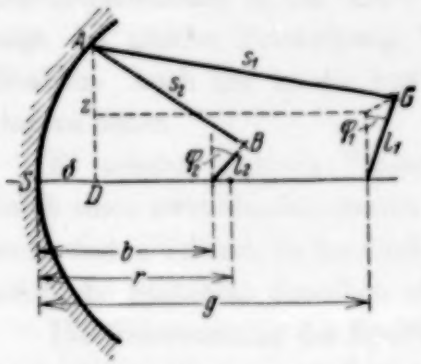


Fig. 1. Hohlspiegel. Zum reellen Bild.

1. Hohlspiegel. Reelles Bild. Es sei G der abzubildende Gegenstandspunkt, B zunächst ein beliebiger Punkt im Raum auf der gleichen Seite des Spiegels (Fig. 1). Wir betrachten einen beliebigen, von G über den Hohlspiegel nach B führenden Weg GAB, der sich aus den zwei geradlinigen Stücken s_1 und s_2 zusammensetzt. Fig. 1 ist so gezeichnet, daß die Spiegelachse und das von A auf diese gefällte Lot $AD = z$ in der Zeichnungsebene liegen. Das Lot l_1 von G auf die Spiegelachse bilde mit der Zeichnungsebene den Winkel φ_1, das Lot l_2 von B auf die Achse den Winkel φ_2. Wir setzen, wie üblich, voraus, daß der Spiegel nur ein kleines Stück einer Kugelfläche bildet, und daß l_1, l_2 und z klein seien gegen den Spiegelradius r und gegen die Abstände g und b der Fußpunkte von l_1 und l_2 vom Spiegel-

scheitel S. Unter dieser Voraussetzung ist die Strecke $\delta = SD$ mit ausreichender Annäherung gleich $z^2/2r$, wenn r der Spiegelradius ist (Ersatz der Kugelfläche durch ein Rotationsparaboloid). Dann ergibt sich leicht

$$s = s_1 + s_2 = \sqrt{(g-\delta)^2 + z^2 - 2 l_1 z \cos \varphi_1 + l_1^2} + \sqrt{(b-\delta)^2 + z^2 - 2 l_2 z \cos \varphi_2 + l_2^2}. \quad (1)$$

Da g und b groß sind gegen die sonst unter den Wurzeln vorkommenden Größen, so können wir, unter Einsetzung des obigen Wertes von δ, Gleichung (1) in folgender Weise entwickeln:

$$s = g + b + \frac{l_1^2}{2g} + \frac{l_2^2}{2b} - z\left(\frac{l_1}{g}\cos\varphi_1 + \frac{l_2}{b}\cos\varphi_2\right) + \frac{z^2}{2}\left(\frac{1}{g} + \frac{1}{b} - \frac{2}{r}\right). \quad (2)$$

Soll nun B der zu G gehörige Bildpunkt sein, so müssen alle Wege s gleich lang sein, d. h. s muß unabhängig von z sein. Das ist nur dann der Fall, wenn die Faktoren von z und von z^2 in Gleichung (2) verschwinden, wenn also

$$\frac{l_1}{g}\cos\varphi_1 + \frac{l_2}{b}\cos\varphi_2 = 0, \quad (3a)$$

$$\frac{1}{g} + \frac{1}{b} = \frac{2}{r} = \frac{1}{f}. \quad (3b)$$

Die Gleichung (3b) liefert die bekannte Beziehung zwischen g, b, r und f. Aber die Lage des Bildpunktes B ist noch nicht eindeutig bestimmt. Nach Gleichung (3a) ist die Bedingung $s = \text{const}$ für alle Punkte einer Kurve $l_2 \cos\varphi_2 = \text{const}$ erfüllt, die in einer zur Spiegelachse senkrechten Ebene im Abstand b [durch Gleichung (3b) gegeben] vom Spiegelscheitel liegt. Das hat einen sehr einfachen Grund. Wir haben bisher noch keine Voraussetzung über die Oberflächenbeschaffenheit des Spiegels gemacht, und unsere Gleichung (3a) entspricht offenbar dem allgemeinsten Fall eines diffus reflektierenden Spiegels. Wir müssen also der besonderen Beschaffenheit des Spiegels noch Rechnung tragen, und das bedeutet die Einführung der Bedingung, daß reflektierter und einfallender Strahl mit dem Einfallslot in der gleichen Ebene liegen. (Die andere Hälfte des Reflexionsgesetzes setzen wir nicht voraus, sie ist vielmehr in unserem Endergebnis mit enthalten.) Das bedeutet aber entweder $\varphi_2 = \varphi_1$ oder $\varphi_2 = \pi - \varphi_1$. Da l_1 und l_2 als Radiusvektoren stets positiv zu rechnen sind, so kommt nach Gleichung (3a) nur letzteres in Frage, d. h. wir erhalten ein umgekehrtes Bild, und es folgt

$$\frac{l_1}{g} = \frac{l_2}{b}. \quad (3c)$$

Das aber ist, indem wir uns l_1 als Gegenstand, l_2 als sein Bild denken, die Gleichung für die Vergrößerung. Damit sind die Gesetze der reellen Abbildung am Hohlspiegel abgeleitet.

An das Vorstehende läßt sich eine lehrreiche Betrachtung anknüpfen. Wir zeichnen (für den Spezialfall $\varphi = 0$) in Fig. 2 einen beliebigen, von G über den Spiegel nach dem Bildpunkt B verlaufenden Lichtweg. Man sieht, daß die Bedingung $s = s_1 + s_2 = \text{const}$ durch einen sphärischen bzw. parabolischen Spiegel nicht streng erfüllt werden kann. Vielmehr müßte der Querschnitt des Spiegels, um diese Bedingung zu erfüllen, genau genommen eine *Ellipse* sein, deren Brennpunkte in G und B liegen. Wäre das aber tatsächlich der Fall, so würde dies gerade nur für die Punkte G und B genügen. Z. B. müßte zur Abbildung des Fußpunktes von l_1 im Fußpunkt von l_2 der Querschnitt des Spiegels eine Ellipse sein, deren Brennpunkte in den beiden Fußpunkten liegen. Man erhält auf diese Weise eine einleuchtende Erklärung für die Abbildungsfehler bei sphärischen Spiegeln.

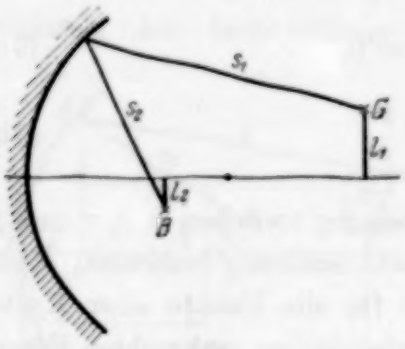


Fig. 2. Hohlspiegel. Reelles Bild.

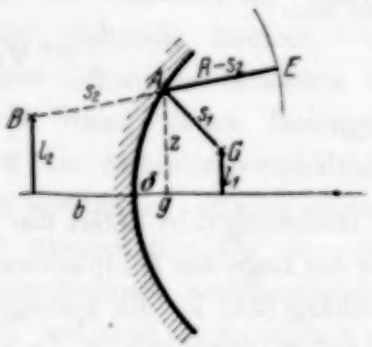


Fig. 3. Hohlspiegel. Zum virtuellen Bild

11. Hohlspiegel. Virtuelles Bild. Für die virtuellen Bilder muß zur Anwendung unserer Betrachtungsweise ein etwas anderer Weg eingeschlagen werden. Es sei G der Gegenstandspunkt, B ein beliebiger Punkt hinter dem Spiegel (Fig. 3). Auf Grund der Ergebnisse von I setzen wir gleich voraus, daß G und B mit der Spiegelachse in der gleichen Ebene liegen, und betrachten nur den Fall $\varphi = 0$. Wir schlagen mit einem beliebigen Radius R einen Kreis um B. Ist B das virtuelle Bild von G, so gehört dieser Kreis zu einer Wellenfläche des von G ausgehenden Lichtes, und es müssen alle Lichtwege, die von G auf den Spiegel und von dort radial nach dem Kreise führen, gleich lang sein. Wir greifen einen beliebigen dieser Wege, $s = GAE$, heraus und bezeichnen die Strecke GA mit s_1, die Strecke BA mit s_2, so daß $s = s_1 + R - s_2$. Da $R = \text{const}$, so folgt als Bedingung dafür, daß B das Bild von G ist, $s_1 - s_2 = \text{const}$. Man sieht aus dieser

Gleichung, daß eine genaue virtuelle Abbildung nur mit einem Spiegel von *hyperbolischem* Querschnitt möglich ist. In entsprechender Weise wie unter I ergibt sich nunmehr

$$s_1 - s_2 = \sqrt{(g-\delta)^2 + (z-l_1)^2} - \sqrt{(b-\delta)^2 + (z-l_2)^2} \qquad (4)$$

oder nach Reihenentwicklung

$$s_1 - s_2 = g - b + \frac{l_1^2}{2g} - \frac{l_2^2}{2b} - z\left(\frac{l_1}{g} - \frac{l_2}{b}\right) + \frac{z^2}{2}\left(\frac{1}{g} - \frac{1}{b} - \frac{2}{r}\right). \qquad (5)$$

Wegen der geforderten Unabhängigkeit von z folgt jetzt

$$\frac{l_1}{g} = \frac{l_2}{b}, \qquad (6a)$$

$$\frac{1}{g} - \frac{1}{b} = \frac{2}{r} = \frac{1}{f}, \qquad (6b)$$

also die bekannten Gleichungen für virtuelle Bilder. (Hätten wir die Ableitung ebenso allgemein gehalten wie unter I, so hätte sich noch ergeben $\varphi_1 = \varphi_2$.)

In genau der gleichen Weise kann man natürlich die virtuellen Bilder an Konvexspiegeln behandeln.

III. Sammellinsen. Reelles Bild. Bei den Linsen sind natürlich die optischen Weglängen einzusetzen. Da wir, wie beim Spiegel, nur nahezu achsenparallele Strahlen voraussetzen, so dürfen wir die Lichtwege innerhalb der Linse als zur Achse parallel verlaufend ansehen. Es seien r_1 und r_2 die Radien der beiden Linsenflächen, h der halbe Linsendurchmesser. Die Dicke der Linse im Abstande z von der Achse beträgt mit genügender Annäherung $\delta_1 + \delta_2 = (h^2 - z^2)(1/r_1 + 1/r_2)/2$.

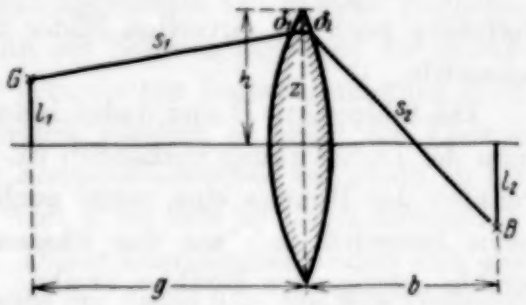


Fig. 4. Sammellinse. Zum reellen Bild.

Entsprechend der zusätzlichen Annahme, die wir im Fall I machen mußten, müssen wir bei der Linse voraussetzen, daß bei der Brechung der einfallende und der gebrochene Strahl mit dem Einfallslot in der gleichen Ebene liegen. (Der zweite Teil des Brechungsgesetzes, die Konstanz des Verhältnisses der Sinus, wird also nicht vorausgesetzt.) Bei ebenso allgemeiner Durchführung der Rechnung wie im Fall I ergibt sich dann, daß, bei gleicher Bedeutung der Buchstaben, bei reellen Bildern $\cos\varphi_2 = -\cos\varphi_1$ ist, daß also ein umgekehrtes Bild entsteht. Wir setzen dies gleich voraus und betrachten den Fall, daß Gegenstands- und Bildpunkt in der Zeichnungsebene liegen (Fig. 4).

B sei zunächst wieder ein beliebiger Punkt im Raum hinter der Linse. Dann ist die optische Weglänge auf einem beliebigen, in der Zeichnungsebene liegenden Wege zwischen G und B

$$s = \sqrt{(g-\delta_1)^2 + (z-l_1^2)} + n(\delta_1 + \delta_2) + \sqrt{(b-\delta_2)^2 + (z+l_2)^2} \qquad (7)$$

und nach Reihenentwicklung und Einsetzung des obigen Wertes für $\delta_1 + \delta_2$

$$s = g + b + \frac{l_1^2}{2g} + \frac{l_2^2}{2b} + \frac{n-1}{2} h^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) - z\left(\frac{l_1}{g} - \frac{l_2}{b}\right) + \frac{z^2}{2}\left[\frac{1}{g} + \frac{1}{b} - \frac{n-1}{2}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\right]. \qquad (8)$$

Wieder muß, wenn B das Bild von G sein soll, s von z unabhängig sein, und es folgt

$$\frac{l_1}{g} = \frac{l_2}{b}, \qquad (9a)$$

$$\frac{1}{g} + \frac{1}{b} = \frac{n-1}{2}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) = \frac{1}{f}. \qquad (9b)$$

Wir erhalten also die bekannten Abbildungsgesetze an dünnen Linsen und die Gleichung für die Brennweite f.

Auf entsprechende Weise lassen sich nach dem im Fall II benutzten Verfahren auch die virtuellen Bilder an Sammel- und Zerstreuungslinsen behandeln.

Die Bildpunkte B sind dadurch ausgezeichnet, daß in ihnen ein Maximum der Lichtwirkung vorhanden ist. Jedoch muß auch in den anderen Punkten des Raumes eine, wenn auch geringere, Lichtwirkung bestehen, deren Intensität sich aus den Phasendifferenzen aller über den Spiegel dorthin gelangenden Strahlen ergibt. Es ist demnach ohne weiteres einleuchtend, daß ein mathematisch punktförmiges Bild eines Punktes G nie entstehen kann, sondern daß das Bild tatsächlich stets ein räumlich ausgedehntes Gebilde, in einer Ebene ein Beugungsscheibchen, ist.

Nachträglich sehe ich, daß der Grundgedanke der obigen Ableitungen sich auch in dem Lehrbuch der Physik von Wulf findet, aber ohne daß daraus so weitgehende Folgerungen gezogen wären.

Ich halte es in Übereinstimmung mit Herrn von Laue nicht für ausgeschlossen, daß das hier mitgeteilte wellenoptische Verfahren mit Vorteil auch bei Problemen der Elektronenoptik (Berechnung magnetischer und elektrischer Linsen) verwendet werden könnte.

Berlin, Juli 1932.

Einstelldauer der Schwingungsenergien bei CO_2 und N_2O.

Von **H. O. Kneser** und **J. Zühlke** in Marburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. Juli 1932.)

In Stickoxydul tritt Schalldispersion auf, ganz ähnlich der früher in Kohlensäure gefundenen und in quantitativer Übereinstimmung mit der Annahme, daß die Einstelldauer der Schwingungswärme von der Größenordnung 10^{-6} sec ist, also vergleichbar mit der Schallschwingungsdauer. Ferner läßt die Dispersionskurve in N_2O erkennen, daß nur der von der Transversal- (Deformations-) Schwingung des Moleküls herrührende Teil der Schwingungswärme für die Dispersion verantwortlich zu machen ist.

Vor kurzem konnte der eine von uns über Messungen der Schallgeschwindigkeit in Kohlensäure bei hohen Frequenzen berichten[1]), deren Resultat das folgende ist: Die Schallgeschwindigkeit (V) ist bei Frequenzen bis zu etwa 10^5 sec^{-1} merklich konstant (V_0), steigt dann um fast 4% und wird oberhalb von etwa 10^6 sec^{-1} wieder konstant (V_∞); im Dispersionsgebiet (10^5 bis 10^6 sec^{-1}) wächst V um maximal 1,6% pro Oktave.

Dieser Effekt kann quantitativ gedeutet werden unter der Annahme, daß die Einstelldauer[2]) des Energiegleichgewichtes für gewisse Freiheitsgrade des Moleküls vergleichbar ist mit der Schwingungsdauer der Schallwellen. Dann nämlich werden bei der periodischen Zustandsänderung nicht mehr Gleichgewichtszustände durchlaufen, sondern es bleibt die Energie (pro Mol) dieser Freiheitsgrade in der Kompressionsphase unterhalb, in der Dilatationsphase oberhalb desjenigen Wertes, der dem jeweiligen Momentanzustand im Gleichgewicht entspricht. Dieser Energieanteil ändert sich also in zu geringem Maße, und daher erscheint der Anteil (C_i), den jene Freiheitsgrade zur spezifischen Wärme (bei konstantem Volumen) C liefern, verkleinert; im Grenzfall unendlich hoher Frequenz bis auf den Wert Null. Der Verkleinerung von C entspricht ein Anwachsen von V. Die genaue Durchrechnung (l. c., S. 770) führt zu einer Beziehung für den Quotienten der Extremwerte

$$\frac{V_\infty^2}{V_0^2} = \frac{1 + R/(C - C_i)}{1 + R/C} \qquad (1)$$

[1]) H. O. Kneser, Ann. d. Phys. **11**, 761 und 777, 1931; im folgenden zitiert als l. c. Berichtigung ebenda **12**, 1015, 1932.

[2]) Diese Bezeichnung wurde zuerst von A. Eucken, O. Mücke und R. Becker angewandt (Die Naturwissensch. **20**, 85, 1932), die ebenso wie P. S. H. Henry (Nature **129**, 200, 1932) auf dem gleichen Wege gewisse Anomalien deuten, welche sich bei Messungen der spezifischen Wärme nach verschiedenen Methoden herausgestellt haben.

und zu einer Beziehung zwischen der Einstelldauer β eben jener Freiheitsgrade und der Halbwertsfrequenz ν_w:

$$\beta \simeq \frac{1}{2\pi\nu_w}\,^{1}), \tag{2}$$

so daß aus dem Verlauf der Dispersionskurve C_i und β berechnet und somit ermittelt werden kann, welche Freiheitsgrade für die Dispersion verantwortlich zu machen sind, und wie groß ihre Einstelldauer ist.

Im Prinzip ist für jeden Freiheitsgrad[2]) — oder wenigstens für jeden quantisierten — ein Dispersionsgebiet zu erwarten; möglicherweise einander überlagert. Man kann sogar vermuten, daß jedem Molekülzustand, d. h. jedem Rotations- oder Schwingungsquant eine eigene Einstelldauer, also auch ein eigenes Dispersionsgebiet zukommt, so daß sich die vollständige Dispersionskurve aus sehr vielen Stufen zusammensetzen würde, deren Höhe jeweils durch den Beitrag dieses Zustandes zur spezifischen Wärme und deren Halbwertsfrequenz durch die zugehörige Einstelldauer bestimmt wäre.

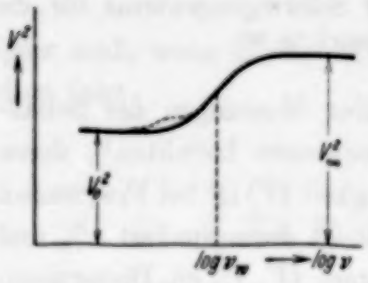


Fig. 1.

Wir haben neuerdings Schalldispersion auch in Stickoxydul (N_2O) gefunden. Die Messungen, über die an anderer Stelle ausführlich, auch hinsichtlich der Absorption, berichtet werden soll, wurden im wesentlichen ebenso ausgeführt, wie die in CO_2, nämlich nach dem bekannten interferometrischen Verfahren von Pierce[3]), nur wurden (mit einer Ausnahme) andere Quarzoszillatoren verwendet, der Galvanometerausschlag wurde als Funktion der Reflektorstellung photographisch registriert, und als Vergleichsgas wurde gereinigte Luft gewählt, da nicht mehr zu bezweifeln ist, daß die Schallgeschwindigkeit in Luft bis hinauf zu $1{,}5 \cdot 10^6\,\mathrm{sec}^{-1}$

[1]) Vgl. l. c. S. 770, 798, 799. Dort sind die Formeln unter Verwendung der Größe C_a, definiert als $C - C_i$, angegeben. Formel (2) lautet streng:

$$\beta = \frac{1}{2\pi\nu_w} \cdot \frac{1 - \dfrac{C_i}{C}}{1 - E\,e^{-\Theta/T}}$$

(E = Entartungsfaktor, Θ = charakteristische Temperatur, T = Temperatur).

[2]) Hier und im folgenden wird jede Eigenschwingung des Moleküls als „ein Freiheitsgrad" bezeichnet. — Wir behalten ferner die Bezeichnung V_∞ für denjenigen Wert bei, dem V anscheinend zustrebt, obwohl möglicherweise oberhalb $\nu = 1{,}5 \cdot 10^6$ Hertz ein weiterer Anstieg erfolgt.

[3]) G. W. Pierce, Proc. Amer. Acad. **60**, 271, 1925.

frequenzunabhängig ist[1]). Die Frequenzen der Oszillatoren liegen zwischen 10^5 und $1{,}5 \cdot 10^6\,\mathrm{sec}^{-1}$; außerdem wurden Niederfrequenzmessungen bei etwa $1500\,\mathrm{sec}^{-1}$ durchgeführt. In diesem Frequenzbereich zeigt die Schallgeschwindigkeit ein Anwachsen ganz ähnlich wie in CO_2. Es liegt also ein Dispersionsgebiet vor oder die Überlagerung mehrerer von nicht sehr verschiedenem ν_w. Die charakteristischen Daten für CO_2 und N_2O bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck sind die folgenden:

Tabelle 1.

	$\log \nu_w$	$V_\infty^2 : V_0^2$	Daraus berechnet C_i
CO_2	5,36 ± 0,06	1,079 ± 0,003	1,765 ± 0,06
N_2O	5,32 ± 0,06	1,082 ± 0,007	1,98 ± 0,12

Das CO_2- sowohl wie das N_2O-Molekül ist gestreckt, besitzt also zwei Rotationsfreiheitsgrade, die einander gleichwertig und bei Zimmertemperatur voll angeregt sind, und drei Eigenschwingungen, von denen die Deformations- oder Transversalschwingung (δ) die bei weitem langwelligste und zweifach entartet ist, während von den beiden Longitudinalschwingungen [$\nu(s)$ und $\nu(a)$] die letztere bei Zimmertemperatur keinen merklichen Beitrag zu C liefert. Die Beiträge der übrigen Freiheitsgrade gibt die Tabelle 2 an[2]).

Tabelle 2.

	CO_2	N_2O
Rotation	1,986 $\left(=\frac{2}{2}R\right)$	**1,986**
δ-Schwingung	**1,690**	**2,066**
$\nu(s)$-Schwingung	0,142	0,142
Alle Schwingungen zusammen . .	**1,835**	2,217
1. Quant der δ-Schwingung[3]) . .	1,577	1,852

Die fetten Zahlen stimmen mit den aus den Dispersionskurven gewonnenen recht gut überein; jedenfalls kommen die anderen Zahlen nicht in Betracht. Da sich CO_2 und N_2O in fast allen physikalischen

[1]) Pan Tchen Kao (Ann. chim. phys. **17**, 315, 1932) findet zwischen $4 \cdot 10^4$ und $1 \cdot 10^6\,\mathrm{sec}^{-1}$ die Schallgeschwindigkeit in Luft auf $1\,^0/_{00}$ konstant und gleich dem bei Niederfrequenz gemessenen Wert (331,6 m/sec). Das gleiche Resultat ergaben Messungen bei $1{,}5 \cdot 10^6\,\mathrm{sec}^{-1}$, die im hiesigen Institut ausgeführt wurden.

[2]) Berechnet aus den spektroskopisch ermittelten Schwingungsfrequenzen. Vgl. R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **16**, 421, 1932.

[3]) $\simeq RE\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \cdot e^{-\Theta/T}$.

Eigenschaften außerordentlich ähneln, können wir die Entscheidung zwischen den möglichen Zahlen dahin treffen, daß höchstwahrscheinlich die fetten Zahlen *einer* Zeile, nämlich der zweiten, zutreffend sind, d. h. daß für das beobachtete Dispersionsgebiet in beiden Fällen die δ-Schwingung allein verantwortlich zu machen ist, und nicht etwa bei CO_2 alle Schwingungen und bei N_2O die Rotation. Ob die Einstelldauer für den Anteil, den das erste Quant der δ-Schwingung zur Schwingungswärme liefert, verschieden ist von denjenigen des zweiten. Quants (die Anteile der höheren sind zu vernachlässigen), kann nicht entschieden werden, da die Meßpunkte in zu großem Frequenzabstand liegen, um eine „Feinstruktur“[1]) der Dispersionskurve erkennen zu lassen. Sicherlich liegt aber das Dispersionsgebiet des zweiten Schwingungsquants ebenfalls im durchmessenen Frequenzbereich; d. h. das zugehörige ν_w ist größer als 1,5 und kleiner als 1500 Kilohertz[2]).

Da ν_w innerhalb der — allerdings recht weiten — Fehlergrenzen für CO_2 und N_2O gleich ist, ergibt sich auch bei beiden Gasen die gleiche Größenordnung für die Einstelldauer des Energiegleichgewichts hinsichtlich des ersten Quants der δ-Schwingung, nämlich $1 \cdot 10^{-6}$ sec. Die früher gezogenen Schlüsse[3]) gelten also auch für N_2O: Durchschnittlich jeder 50000. Stoß führt zur Anregung eines Quants; es übersteht etwa 5000 Zusammenstöße, ohne sich in Translationsenergie zurückzuverwandeln.

Wesentlich genauere Resultate, die auch das unterschiedliche Verhalten des CO_2- und N_2O-Moleküls erkennen lassen, gewinnt man aus der Diskussion der Schallabsorptionskurve. Hierüber wird an anderer Stelle berichtet werden.

Der Helmholtz-Gesellschaft haben wir zu danken für die Bewilligung von Geldmitteln; der Firma E. Leitz-Wetzlar für die Beschaffung wertvoller Apparateteile.

Marburg, Physikalisches Institut der Universität, den 11. Juli 1932.

---

[1]) Wie sie durch die punktierte Kurve der Fig. 1 angedeutet ist.

[2]) Unter Annahmen, die mit den hier gezogenen Schlüssen durchaus im Einklang sind, kann die merkwürdige Temperaturabhängigkeit von C, die Dixon, Campbell und Parker aus ihren niederfrequenten Schallgeschwindigkeitsmessungen in CO_2 berechnen, gedeutet und für hohe Temperaturen quantitativ abgeleitet werden. Vgl. H. O. Kneser, Nature **129**, 797, 1932; hierüber wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

[3]) l. c., S. 799; Berichtigung S. 1015.

Quantenphysik der biologischen Röntgenstrahlenwirkung.

Von **R. Glocker** in Stuttgart.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1932.)

Historischer Überblick über die Treffertheorie. — Erweiterung der Theorie durch Berücksichtigung der Reichweite der Elektronen. — Diskussion der Wellenlängenabhängigkeit der Schädigungskurven. — Prüfung der Theorie durch Versuche an verschiedenen biologischen Objekten. — Diskussion des Einflusses der Vielzelligkeit und der biologischen Variabilität.

I. Der Stand des Problems. Die Frage, inwieweit die Quantennatur der Röntgenstrahlen in ihrer Wirkung auf die Zellen biologischer Objekte zum Ausdruck kommt, wurde von Dessauer und Mitarbeitern[1]), Crowther[2]), Condon und Terril[3]), Curie, Holweck und Lacassagne[4]), Zuppinger[5]), Glocker[6]), Wyckoff[7]) theoretisch und experimentell diskutiert. Ausgangspunkt aller Überlegungen dieser Art ist die „*Schädigungskurve*", welche den funktionalen Zusammenhang zwischen der Prozentzahl der geschädigten Objekte und der Höhe der Dosis wiedergibt. Die experimentelle Schädigungskurve hat bei Röntgenstrahlenwirkung meist die in Fig. 1 gezeichnete sigmoidförmige Gestalt; daneben finden sich noch Exponentialkurven. Gegenüber der von biologischer Seite (Holthusen[8]) u. a.] vertretenen Auffassung, daß die Form der Schädigungskurve durch die verschiedene Empfindlichkeit der einzelnen Objekte, d. h. durch die „biologische Variabilität" bedingt sei, suchen die genannten Forscher die Ursache in der quantenhaften, Wahrscheinlichkeitsgesetzen gehorchenden Absorption der Strahlung, welche zur Folge hat, daß nicht

---

[1]) F. Dessauer, ZS. f. Phys. **12**, 38, 1922; **20**, 288, 1923; ferner: Zehn Jahre Forschung auf dem physik.-med. Grenzgebiet, S. 177. Leipzig, Thieme, 1931. M. Blau u. K. Altenburger, ZS. f. Phys. **12**, 315, 1923. B. Rajewsky, Zehn Jahre Forschung auf dem physik.-med. Grenzgebiet, S. 202. Leipzig, Thieme, 1931. (Kritische Gesamtübersicht mit zahlreichen Literaturangaben.)

[2]) I. A. Crowther, Proc. Roy. Soc. London (B) **96**, 207, 1924; **100**, 390, 1926.

[3]) E. U. Condon u. H. H. Terril, Journ. Cancer Res. **12**, 324, 1928.

[4]) Mme P. Curie, C. R. **188**, 197, 1929; F. Holweck u. A. Lacassagne, ebenda **186**, 1316, 1318, 1928; **188**, 192, 194, 1929; **190**, 524, 527, 1930; C. R. Soc. biolog. **100**, 1101, 1929; **103**, 60, 766, 1930; **104**, 1221, 1930.

[5]) A. Zuppinger, Strahlentherapie **28**, 639, 1928.

[6]) R. Glocker, Festschrift zur Jahrhundertfeier der Techn. Hochschule Stuttgart, 1929, S. 109.

[7]) R. Wyckoff, Journ. f. exp. Med. **52**, 435, 769, 1930.

[8]) H. Holthusen, Strahlentherapie **19**, 285, 1925; **25**, 157, 1927.

alle bestrahlten Objekte gleichzeitig und in gleicher Stärke von der Strahlung beeinflußt werden. Der Fall, daß daneben noch die biologische Variabilität als Formfaktor mitwirkt, wurde von Zuppinger behandelt.

Um eine möglichst allgemeine Ableitung der Wahrscheinlichkeitsformeln zu gewinnen, sei angenommen, daß eine Anzahl von biologischen Partikeln gleicher Empfindlichkeit und gleichmäßiger, räumlicher Verteilung mit monochromatischen Röntgenstrahlen von der Dosis q Röntgeneinheiten bestrahlt werde, und daß eine Schädigung einer Partikel eintrete, wenn die betreffende Partikel oder gewisse Bereiche derselben mindestens n-mal von der Strahlung getroffen worden ist. Die Definition des Begriffs „*Treffer*" und die Frage, ob eine Partikel ein Molekül oder einen Molekülkomplex oder die ganze Zelle bedeutet, soll auf später verschoben werden. Ist α die Wahrscheinlichkeit eines Treffers und Z die Gesamtzahl der vorhandenen Partikeln, so ist die Zahl der von der Dosis q oder kleineren Dosen geschädigten Partikel y

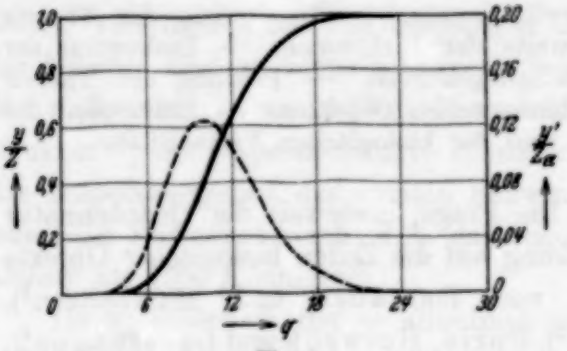


Fig. 1.

Schädigungskurve $\left(\frac{y}{z}\right)$ ——
Variationskurve $\left(\frac{y'}{z\,\alpha}\right)$ – – –
} für $n = 11$.

$$y = Z - Z\,e^{-\alpha q}\left(1 + \alpha q + \frac{(\alpha q)^2}{z!} + \frac{(\alpha q)^3}{3!} + \cdots + \frac{(\alpha q)^{n-1}}{(n-1)!}\right)$$

oder

$$y = \frac{T_{\alpha q}(n)}{T(n)} \cdot Z. \qquad (1)$$

Hierbei ist

$$T(n) = \int_0^\infty e^{-x}\, x^{n-1}\, dx \;[= (n-1)!\text{ für ganzzahlige } n],$$

$$T_x(n) = \int_0^x e^{-x}\, x^{n-1}\, dx \;[\text{unvollständige}^1) \text{ Gammafunktion}]. \qquad (2)$$

---

[1]) Vgl. J. A. Crowther, l. c. Zahlenwerte bei K. Pearson, „Tables of the incomplete T-Function". London 1922. Tabuliert ist die Funktion $\frac{T_x(p+1)}{T(p+1)}$, wobei $p = u - 1$ ist, für die Hilfsvariable $u = \frac{x}{\sqrt{p+1}}$. (*Zusatz bei der Korrektur.* Die Zeichen T sind zu ersetzen durch Γ.)

Für den Spezialfall $n = 1$ ergibt sich aus Gleichung (1) eine Exponentialkurve.

Durch Differenzierung der Gleichung (1) erhält man die Zahl der Partikel y', welche gerade von der Dosis q, also von keiner größeren oder kleineren Dosis als q, geschädigt werden:

$$y' = \alpha\, e^{-\alpha q} \frac{(\alpha q)^{n-1}}{(n-1)!} \cdot Z. \tag{3}$$

Diese „*Variationskurve*" ist in Fig. 1 gestrichelt eingezeichnet.

Es gibt zwei ausgezeichnete Dosiswerte:

$\alpha q_w = n - 1$ (Wendepunkt der Schädigungskurve und Maximum der Variationskurve). (4)

$\alpha q_{1/2} = n - 0{,}33$ [Halbwertsdosis[1]) der Schädigungskurve] für $n \geqq 2$, (5)

$\left.\begin{aligned} \alpha q_{1/2} &= \log \text{nat } 2 \\ &= 0{,}693 \end{aligned}\right\}$ für $n = 1$. (6)

Die Gleichungen (4) und (6) sind exakt richtig, während die für Auswertung experimenteller Kurven nützliche Gleichung (5) vom Verfasser empirisch gefunden wurde; sie stellt eine gute, mit wachsendem n sich verbessernde Näherung dar (Fehler 0,2% für $n = 2$, 0,1% für $n = 4$ usf.).

Es ist leicht einzusehen, daß die Darstellbarkeit von beobachteten Schädigungskurven durch die Funktion der Gleichung (1), wie manche Autoren meinten, kein Beweis dafür ist, daß die Form der Schädigungskurve eine Folge der diskontinuierlichen, zufallsmäßig verteilten Strahlungsabsorption ist. Die durch Differenzierung erhaltene Kurve gemäß Gleichung (3) kann nämlich ebensogut aufgefaßt werden als eine Poissonsche Wahrscheinlichkeitsverteilung einer Größe ε mit dem Mittelwert m:

$$w(\varepsilon) = e^{-m} \frac{m^{\varepsilon}}{\varepsilon!}, \tag{7}$$

wobei ε als die Strahlenempfindlichkeit einer einzelnen Partikel gedeutet werden kann. Der Befund würde dann bedeuten, daß die biologische Variabilität der Partikel durch eine Poissonsche Verteilung[2]) darstellbar ist. Eine Entscheidung zwischen beiden Auffassungen läßt sich, wie vom Ver-

---

[1]) Dosis, welche gerade 50% Schädigung herbeiführt.

[2]) Solche asymmetrischen Poissonverteilungen finden sich neben der häufigeren symmetrischen binomialen Verteilung auch sonst bei biologischen Eigenschaften. Eine Poissonverteilung wird z. B. von Zuppinger (l. c.) zur Berücksichtigung der biologischen Variabilität in die „Treffertheorie" eingeführt.

fasser schon[1]) früher betont wurde, durch Beobachtungen der Wellenlängenabhängigkeit der Form der Schädigungskurve gewinnen. Eine etwa auftretende Änderung der Kurvenform mit der Wellenlänge der Strahlung würde überzeugend dafür sprechen, daß die Wahrscheinlichkeitsgesetzen unterworfenen Ereignisse mit den Eigenschaften der Strahlung und nicht der Objekte verknüpft sind. Die biologische Variabilität müßte sich bei den verschiedenen Wellenlängen in gleicher Weise geltend machen[2]). Zur Beantwortung der Frage nach dem Richtungssinn der Formänderung der Kurven mit wachsender Wellenlänge ist es nötig, auf die *Definition der Begriffe „Treffer" und „Treffbereich"* näher einzugehen.

Während Condon und Terril, Curie, Holweck und Lacassagne als Treffer die Absorption eines Strahlungsquants ansehen, rechnen Dessauer und Crowther mit Teilbeträgen eines Quants. Die „Punktwärme" bei Dessauer entspricht etwa der Energie eines 10 bis 12 Volt-Elektrons; bei Crowther ist ein Treffer die Erzeugung eines Ionenpaares. Im Anschluß an frühere Arbeiten[3]), wonach für die Wellenlängenabhängigkeit der physikalischen und chemischen Wirkungen der Röntgenstrahlen der in Photo- und Comptonelektronenenergie verwandelte Bruchteil der auffallenden Röntgenenergie maßgebend ist, wurde vom Verfasser[4]) als Treffer die Erzeugung eines Photo- oder Comptonelektrons definiert; durch Mitberücksichtigung der Comptonelektronen wurde die Theorie auf das kurzwellige Röntgengebiet ausgedehnt.

In engem Zusammenhang[5]) mit dem Begriff „Treffer" steht der „Treffbereich" v. Ist N_0 die Zahl der Treffer, welche die in Röntgeneinheiten gemessene Dosis 1, also 1 r, in 1 cm³ erzeugt, und α die Wahrscheinlichkeit eines Treffers, so gilt

$$\alpha = N_0 v. \tag{8}$$

Nach den Versuchen von Holweck und Lacassagne, Glocker, Wyckoff ist v nur ein sehr kleiner Teil des Volumens einer Zelle, etwa $^1/_{100}$ bei Bakterien, $^1/_{1000}$ bei Bohnenkeimlingen, $^1/_{10\,000}$ bei Hefe. Nach der Auffassung eines Treffers im Sinne von Dessauer und von Crowther würde v sich noch wesentlich kleiner ergeben, und zwar in dem Verhältnis des als Treffer angenommenen Teilbetrags eines Quants zum ganzen Quant.

---

[1]) l. c.

[2]) Bei optischen Strahlungen mit selektiven Anregungsfrequenzen ist diese Voraussetzung nicht ohne weiteres statthaft.

[3]) R. Glocker, ZS. f. Phys. **43**, 827, 1927; **46**, 764, 1928; **48**, 845, 1928.

[4]) Jahrhundertfestschrift der Techn. Hochschule Stuttgart, 1929.

[5]) Vgl. hierzu Rajewsky, l. c.

Bei der Wellenlänge 1,54 Å z. B. liefert ein absorbiertes Quant 250 Ionenpaare, so daß das nach Crowther berechnete Treffvolumen 250mal kleiner wäre, als nach Holweck und Lacassagne u. a. Ob der Treffbereich ein zusammenhängendes Volumen darstellt oder eine Summe von räumlich getrennten Einzelvolumina, kann auf dem Wege der Rechnung nicht entschieden werden. Aus anderen Gründen neigt die Mehrheit der Autoren der Ansicht zu, daß gewisse Strukturelemente der Zelle, z. B. das Chromatin des Zellkerns, besonders hohe Strahlenempfindlichkeit besitzen, während von Dessauer[1]) als elementarer Wirkungsbereich ein Eiweißmolekül angesehen wird.

Prinzipielle Unterschiede zwischen den verschiedenen Auffassungen bestehen ferner in bezug auf die *Wellenlängenabhängigkeit der aus den Versuchen ableitbaren Treffwahrscheinlichkeit.* Die in Röntgeneinheiten gemessene Dosis ist ein Maß[2]) für die gesamte in Luft bei Röntgenbestrahlung erzeugte Elektronenenergie (kinetische Energie von Photo- und Comptonelektronen); bei gleicher Dosis ist somit die Zahl der insgesamt erzeugten Ionenpaare bei allen Wellenlängen die gleiche. Nach Crowther und auch nach Dessauer, wie sich aus einer ähnlichen Überlegung ergibt, muß sich für α bei Variation der Wellenlänge ein konstanter Wert ergeben, während nach der Anschauung der anderen Forscher α mit der Wellenlänge proportional zunimmt, da die Zahl der Treffer (Quanten) umgekehrt proportional $h\nu$ ist.

Bei den Bakterienversuchen von Wyckoff tritt nun eine starke Veränderlichkeit von α mit der Wellenlänge auf, ohne daß eine Proportionalität mit der Wellenlänge besteht. Wie der Verfasser an anderer Stelle[3]) kurz bemerkt hat, läßt sich dieser Gang verständlich machen durch Berücksichtigung der Reichweite der Elektronen. In allen bisher aufgestellten Theorien wird nämlich immer nur der Fall behandelt, daß die Reichweite eines Elektrons klein ist gegenüber seiner mittleren Weglänge innerhalb des für die biologische Wirkung maßgebenden Volumens. Diese Voraussetzung trifft bei verschiedenen, in den erwähnten Versuchen benutzten

[1]) Vgl. hierzu den Einwand von H. Holthusen (Strahlentherapie **19**, 302, 1925), daß nach den Berechnungen Dessauers in der Zelle eine so große Trefferzahl, etwa 10^6, zur Erzielung einer Schädigung erforderlich ist, daß die Anwendung einer Wahrscheinlichkeitsrechnung auf die auszuzählenden Objekte, die Zellen, nur unter der an sich wenig wahrscheinlichen einschränkenden Annahme statthaft sei, daß die Schädigung einiger weniger Eiweißmoleküle zum Zelltod genüge. Vgl. hierzu ferner die vorliegende Arbeit, V. Abschnitt.

[2]) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **80**, 261, 1926; R. Glocker, ZS. f. techn. Phys. **7**, 571, 1926.

[3]) R. Glocker, Die Naturwissensch. **19**, 20, 1931.

Wellenlängen nicht mehr zu. Die Erweiterung der Theorie in dieser Richtung und ihre Prüfung durch eigene Beobachtungen mit verschiedenen Wellenlängen bildet den Hauptinhalt der vorliegenden Arbeit. Die Frage[1]) nach der Art der zellzerstörenden Prozesse, welche durch die Elektronenstöße ausgelöst werden, kann dabei offengelassen werden.

11. Treffwahrscheinlichkeit und Zahl der Elektronenbahnen. Als Zahl der von der Dosis 1 in dem Volumen v hervorgerufenen Treffer wird definiert die Zahl N der Elektronenbahnen, die das Volumen v bei der Dosis 1 insgesamt durchsetzen; diese rühren her von innerhalb v erzeugten Elektronen (N_i) und von außen eintretenden Elektronen (N_a). Das Volumen v wird zunächst als ein zusammenhängender Bereich angenommen[2]). Unter Elektron ist im folgenden, sofern nichts anderes bemerkt ist, immer ein Photo- oder Rückstoßelektron zu verstehen.

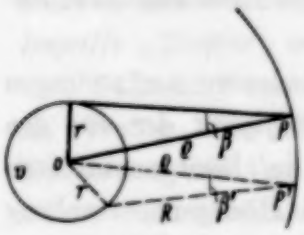


Fig. 2.
Ermittlung der in das Volumen v eintretenden Elektronenbahnen.

Es sei N_0 Zahl der in 1 cm³ von der Dosis 1 primär erzeugten Elektronen, R deren wahre Reichweite, a deren mittlere Weglänge innerhalb des kugelförmig gedachten Volumens v mit Radius r, also $a = \frac{4}{3} r$.

Dann ist

$$N_i = \tfrac{4}{3} r^3 \pi N_0 . \tag{9}$$

Die Berechnung von N_a ist umfangreicher: Von den Bahnen der in der Kugelschale mit Radius ϱ erzeugten Elektronen $N_0 \cdot 4\pi\varrho^2 d\varrho$ tritt der Bruchteil $\Omega_P/4\pi$ in das Volumen v ein, wobei

$$\frac{\Omega_P}{4\pi} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\text{arc sin } r/\varrho} 2\pi \sin\beta \, d\beta = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{r^2}{\varrho^2}} \tag{10}$$

ist (Fig. 2.). Das Integral

$$J_1 = \int_r^{r+R} \Omega_P N_0 \varrho^2 \, d\varrho$$

würde einen etwas zu großen Wert[3]) für die Zahl der nach v eintretenden Elektronenbahnen ergeben. Es finden sich nämlich Bahnen, deren Reichweite kleiner ist als die Mantellinie des Kegels Ω_P, d. h. $R < \sqrt{\varrho^2 - r^2}$.

[1]) Vgl. F. Dessauer (Transformation in Wärmeenergie), l. c.; H. Holthusen (Ionisations- und Anregungsvorgänge), l. c.

[2]) Erweiterung auf eine Summe von Teilvolumina siehe Gleichung (16).

[3]) Den Hinweis auf die Unterteilung der Integration sowie mannigfache Anregungen bei einer Diskussion der hier behandelten Probleme verdanke ich Herrn Kollegen Kulenkampff in München.

Das Integral I_1 hat daher als obere Grenze $\varrho = \sqrt{R^2 + r^2}$ zu erhalten. In dem zweiten Integral

$$J_2 = \int_{\sqrt{R^2 + r^2}}^{r + R} \Omega_P N_0 \varrho^2 \, d\varrho$$

ist Ω_P neu zu berechnen, im folgenden mit Ω'_P bezeichnet; aus dem gestrichelten Dreieck in Fig. 2 ergibt sich folgende Beziehung zur Bestimmung des Maximalwertes von β'

$$\cos \beta' = \frac{R^2 + \varrho^2 - r^2}{2 R \varrho} \tag{11}$$

(allgemeiner Pythagoreischer Lehrsatz). Somit ist

$$\Omega'_P = 2\pi \int_0^{\arccos \frac{R^2 + \varrho^2 - r^2}{2 R \varrho}} \sin \beta' \, d\beta' = 2\pi \frac{r^2 - (\varrho - R)^2}{R \varrho}. \tag{12}$$

Nach einer etwas langwierigen Rechnung ist die Endformel[1]) einfach, nämlich

$$N = N_i + N_a = N_0 \cdot \frac{R + a}{a} \cdot v. \tag{13}$$

Hieraus ergibt sich als Treffwahrscheinlichkeit

$$\alpha = N_0 \cdot \frac{R + a}{a} \cdot v \tag{14a}$$

und

$$\alpha = N_0 v \quad \text{für } a \gg R, \tag{14b}$$

bzw.

$$\alpha = N_0 \frac{R}{a} v \quad \text{„ } a \ll R. \tag{14c}$$

Im Falle der Unterteilung des Volumens v in m Teilvolumina v_1, $v_2 \ldots v_m$ mit den mittleren Weglängen $a_1, a_2 \ldots a_m$ ist die Gleichung (13) folgendermaßen abzuändern:

$$N = N_0 \left\{ v_1 \frac{R + a_1}{a_1} + v_2 \frac{R + a_2}{a_2} + \cdots v_m \frac{R + a_m}{a_m} \right\}. \tag{15}$$

Zur Abschätzung des Einflusses der Unterteilung sei angenommen, daß alle Teilvolumina gleich groß seien und daß sie Kugelform haben:

$$v_1 = v_2 = \cdots = \frac{v}{m},$$

$$a_1 = a_2 = \cdots = \frac{a}{\sqrt[3]{m}}.$$

[1]) Diese Formel kann nach Kulenkampff auf anderem Wege (Berechnung der summarischen Ionisation) ohne die spezielle Annahme der Kugelform des Volumens v abgeleitet werden.

Somit

$$\alpha = N = N_0 \cdot v \frac{\sqrt[3]{m} \cdot R + a}{a} \tag{16a}$$

und

$$\alpha = N_0 v, \qquad \text{für } a \gg R, \tag{16b}$$

bzw.

$$\alpha = N_0 v \frac{\sqrt[3]{m} R}{a} \qquad \text{„ } a \ll R. \tag{16c}$$

Bei den Wellenlängenversuchen kommt es nur auf das Verhältnis der α-Werte an; in den beiden Extremfällen $a \gg R$ und $a \ll R$ wird dieses Verhältnis durch eine Unterteilung des Volumens nicht beeinflußt.

Bei einer zahlenmäßigen Berechnung von α für lange Wellenlängen ist zu beachten[1]), daß die Definition der Röntgeneinheit sich auf die Ionisation der Luft stützt, welche wegen ihres Argongehalts bei 3,68 Å eine Absorptionskante besitzt, die beim biologischen Gewebe fehlt. Da die Dosis 1 r in 1 cm³ Luft bei 0° C 760 mm Hg eine Elektronenenergie von 0,11 erg hervorruft, liefert die Umrechnung nach dem Dichteverhältnis für 1 cm³ Gewebe eine Elektronenenergie von 85 erg für $\lambda > 3{,}86$ Å, von 75 erg für $\lambda < 3{,}86$ Å. *Bei allen Wellenlängen kleiner als* 3,86 Å *ist die Dosis im Gewebe nur das* 0,88*fache der nach dem Dichteverhältnis aus der Luftmessung ermittelten Dosis.*

Aus der mittleren Energie eines Photoelektrons

$$\overline{E}_P = \frac{1{,}96 \cdot 10^{-8} \text{ erg}}{\lambda_{\text{Å}}} \tag{17}$$

ergibt sich für Wellenlängen, bei denen Comptonprozesse vernachlässigt werden können, zur Berechnung von N_0 in Gleichung (14) und (16) die Formel:

$$\left.\begin{aligned} N_0 &= 4{,}34 \cdot 10^9 \lambda \text{ für } \lambda > 3{,}86 \text{ Å}, \\ N_0 &= 3{,}82 \cdot 10^9 \lambda \text{ „ } \lambda < 3{,}86 \text{ Å}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Zur experimentellen Prüfung der vorgetragenen Theorie eignen sich sehr gut die Bakterienversuche von Wyckoff. Die Schädigungskurve ist eine Exponentialfunktion, d. h. ein einziger Treffer innerhalb des wirksamen Volumenbereichs einer Bakterie ist schon ausreichend zum Zelltod[2]). Aus den bekannten Werten der Halbwertsdosis $q_{1/2}$ für die verschiedenen Wellenlängen kann α mit Hilfe der Gleichung (6) bestimmt werden. Während

[1]) R. Glocker, Radiology **18**, 93, 1932: Vorschlag einer abgeänderten Definition der Röntgeneinheit.

[2]) Bakterien sind Einzeller.

nun Wyckoff ohne Berücksichtigung der Reichweite der Elektronen für das wirksame Volumen v Werte erhält, die sich in dem untersuchten Wellenlängenbereich wie 1 : 16 ändern (ausgezogene Kurve in Fig. 3), ergibt sich bei einer Auswertung auf Grund der Gleichung (14a) v praktisch konstant (gestrichelte Kurve in Fig. 3) in Übereinstimmung mit der Erwartung, daß der strahlenempfindliche Volumenanteil des Bakterienvolumens unabhängig von der verwendeten Wellenlänge gleich groß sein muß. *Der theoretische Ansatz zur Berücksichtigung der Reichweite wird durch die Versuche gut bestätigt.* Als mittlere Weglänge wurde dabei die mittlere Weglänge[1]) über das ganze Bakterienvolumen eingesetzt, $a = 0{,}6\ \mu$.

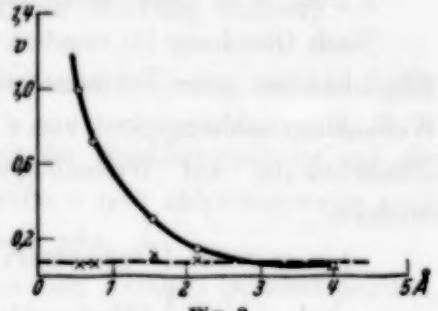


Fig. 3.
Treffbereich bei Bakterien.
—o— ohne Reichweitenkorrektion,
—×— mit Reichweitenkorrektion.

Tabelle 1. Reichweiten R im Gewebe in 10^{-4} cm.

Wellenlänge . .	0,56	0,71	1,54	2,29	3,98 Å
Reichweite . . .	12	7,4	1,6	0,72	0,24 μ

Die in Zentimeter gemessenen wahren[2]) Reichweiten wurden nach Kulenkampff[3]) aus der Gleichung

$$V = 21{,}4\sqrt{R_{\text{Luft}}} \tag{19}$$

für Luft berechnet und nach dem Dichteverhältnis auf Gewebe mit der Dichte 1 umgerechnet; V bedeutet die in Kilovolt gemessene Energie eines Elektrons[4]).

111. Mindesttrefferzahl und mittlere Energie eines Elektrons. Die Bestimmung der für eine Partikel nötigen Mindesttrefferzahl n, welche für die Steilheit der Schädigungskurve maßgebend ist, erfolgt am einfachsten durch Vergleich der experimentellen Kurve mit einer Reihe von Standardkurven, die ein für allemal für verschiedene n an Hand der Pearsonschen Tabelle aufgezeichnet werden.

---

[1]) Erhalten durch Umrechnung des zylindrischen Volumens auf ein kugelförmiges.

[2]) Von einem Umwegfaktor kann so lange sicher abgesehen werden, als die mittlere Weglänge a klein ist gegenüber der Restreichweite; wegen der Unsicherheit in den Zahlwerten für Umwegfaktoren wurde auch in den übrigen Fällen von einer Korrektion abgesehen.

[3]) H. Kulenkampff, Phys. ZS. **30**, 777, 1929.

[4]) Für Photoelektronen gilt bekanntlich $V = 12{,}34/\lambda$; λ in Å gemessen.

In theoretischer Hinsicht sind in bezug auf die Wellenlängenveränderlichkeit von n zwei Fälle möglich, wenn $n > 1$ ist:

I. Fall: $n = const$; *keine Änderung der Kurvenform mit der Wellenlänge.*

Nach Gleichung (5) ergeben sich dann für die Halbwertsdosis folgende Möglichkeiten unter Berücksichtigung der früheren Bemerkungen über die Wellenlängenabhängigkeit von α in den verschiedenen Theorien und unter Beschränkung auf Wellenlängen ohne merkliche Rückstoßelektronenemission

$$q_{1/2} = \text{const} \quad \text{[Dessauer, Crowther]}, \tag{20a}$$

$$q_{1/2} = \text{const}\,\frac{1}{\lambda} \quad \text{[Holweck u. Lacassagne, Wyckoff u. a.]} \tag{20b}$$

$$q_{1/2} = \text{const}\,\frac{1}{\lambda}\,\frac{a}{a+R} \quad \text{[Glocker; Gleichung (18) und (18)]}. \tag{20c}$$

II. Fall: $n = f(\lambda)$; *Änderung der Kurvenform mit der Wellenlänge.*

Im Anschluß an das Wirkungsgesetz der physikalischen und chemischen Röntgeneffekte, bei denen die gesamte in Elektronenenergie verwandelte Strahlungsenergie maßgebend ist, wurde vom Verfasser[1]) als einfachste Möglichkeit der Fall betrachtet, daß die Zellschädigung eintritt, wenn die gesamte innerhalb des Treffbereichs der Zelle abgegebene Elektronenenergie einen Mindestwert[2]) überschreitet. Die Mindesttrefferzahl n wird also umgekehrt proportional angesetzt zu der mittleren von einem Elektron auf seiner Bahn innerhalb des Wirkungsbereichs v abgegebenen Energie $\overline{E}_a$, also z. B. unter Beschränkung auf Photoelektronen mit sehr kleiner Reichweite ($R \ll a$) ist n proportional $1/h\nu$.

Die allgemeine Behandlung erfordert die Berechnung der im Mittel von einem Elektron mit der Anfangsenergie $\overline{E}$ auf der Strecke a abgegebenen Energie $\overline{E}_a$. Diese erfolgt auf Grund der Energiebilanz, daß zwecks Vermeidung von lokalen Energiestauungen die gesamte im Volumen v von allen Elektronenbahnen abgegebene Energie gleich sein muß der gesamten Energie der im Volumen v primär erzeugten Elektronen, also

$$\overline{E}_a \cdot N = \overline{E} \cdot N_0 v, \tag{21}$$

wobei N wieder die Zahl der bei der Dosis 1 das Volumen v durchsetzenden Elektronenbahnen bedeutet. Aus Gleichung (14a) folgt dann

$$\frac{1}{n} = \overline{E}_a = \overline{E} \cdot \frac{a}{R+a}. \tag{22}$$

[1]) l. c. Dort ist nur Fall II behandelt.

[2]) Um eine Erholung der Zelle auszuschließen, muß die Dosis innerhalb kurzer Zeit verabreicht werden.

Für die Halbwertsdosis ergibt sich hieraus[1]) eine wichtige Konsequenz [vgl. Gleichung (5) und (14a)], wenn nur *eine* Elektronenart (entweder Photoelektronen oder Rückstoßelektronen) zur Wirkung kommt,

$$q_{1/2} = \frac{n - 0{,}33}{\alpha} = \frac{n}{\alpha} \text{ genähert} = \text{const in bezug auf } \lambda. \qquad (23)$$

Im Falle einer Änderung der Steilheit der Schädigungskurve mit der Wellenlänge muß die Halbwertsdosis für große n und näherungsweise auch für kleine n *von der Wellenlänge unabhängig sein.*

Da die Zahlenwerte für n und $q_{1/2}$ von dem Versuch geliefert werden, geben die aufgestellten Beziehungen die Möglichkeit einer experimentellen Entscheidung zwischen den verschiedenen Theorien. Eine etwa beobachtete Abhängigkeit des n von der Wellenlänge wäre nach den Anschauungen von Dessauer und von Crowther nicht zu verstehen, da hier die Energie eines Treffers (Punktwärme bzw. Ion) für alle Quantgrößen die gleiche ist.

Für den *I. Fall*, $n = const$, können außer den im Abschnitt II besprochenen Bakterienversuchen Beobachtungen an Hefe von Holweck und Lacassagne[2]) (8,32 und 1,93 Å) und Glocker, Langendorff und Reuß[3]) (1,54 und 0,56 Å) herangezogen werden. Für alle Wellenlängen kann $n = 5$ gesetzt werden[4]). Die experimentell erhaltenen Halbwertsdosen $q_{1/2}$ nehmen mit abnehmender Wellenlänge stark zu (Tabelle 2).

Tabelle 2. Hefeversuche.

Wellenlänge in Å	8,32	1,93	1,54	0,56
Halbwertsdosis in Röntgen	16600	26300	28000	42000

Nach dem bisherigen Stand der Kenntnisse ist der starke Unterschied in der Halbwertsdosis[5]) überraschend. Bei der Schaffung der Dosiseinheit „1 Röntgen" war man davon ausgegangen, daß die Wirkung auf die Luft und auf die biologische Zelle in gleicher Weise mit der Wellenlänge sich ändere. Diese Anschauung, daß der gleichen Zahl Röntgeneinheiten

[1]) Dasselbe würde sich wegen der allgemein gültigen Energiebilanz Gleichung (21) aus dem Ansatz für α von Holweck und Lacassagne, Wyckoff u. a. zusammen mit der Hypothese n prop. $1/\bar{E}$ ergeben.

[2]) l. c.

[3]) R. Glocker, H. Langendorff u. A. Reuß, Strahlentherapie (im Druck) 1932.

[4]) Der von Holweck und Lacassagne für 1,93 Å angegebene Wert $n = 4$ dürfte in Anbetracht der Konstanz des Wertes $n = 5$ bis zu der kurzwelligen Strahlung mit 0,56 Å noch innerhalb des möglichen Meßfehlers liegen.

[5]) Halbwertsdosis ist eine Dosis nahe bei dem Maximum der Verteilungskurve (gestrichelte Kurve Fig. 1); sie ist daher charakteristisch für die Strahlenwirkung auf die Mehrzahl der Individuen.

unabhängig von der Wellenlänge der gleiche biologische Effekt entspricht, wurde auch durch die bisherige Erfahrung bestätigt.

Es ist daher von prinzipieller Bedeutung, daß *die aus der Theorie sich ergebende Möglichkeit einer Änderung der Halbwertsdosis mit der Wellenlänge in Tabelle 2 experimentell bestätigt wird.* Der Richtungssinn der Änderung wird durch die Gleichung (14a) qualitativ richtig wiedergegeben, wenn die mittlere Weglänge a über das ganze Volumen einer Hefezelle, welche die Form einer Kugel von 6 μ Durchmesser hat, erstreckt wird.

Als weiteres Objekt der Prüfung der Theorie seien die von Glocker, Langendorff und Reuß[1]) bei den Wellenlängen 1,54 und 0,56 Å untersuchten Mesotaenienalgen kurz erwähnt. Die Halbwertsdosis ist für die härtere der beiden Strahlungen das 1,8fache der der weichen Strahlung, während aus Gleichung (5) und (14a) mit befriedigender Übereinstimmung 1 : 1,6 sich ergibt, wenn als mittlere Weglänge der Mittelwert über alle Richtungen eines Zylinders von der Länge 50 μ und dem Durchmesser 10 μ (Größe und Form einer Alge) eingesetzt wird.

Die Behandlung des *II. Falles*, $n = f(\lambda)$, muß dem nächsten Abschnitt vorbehalten bleiben, da die betreffenden Versuche[2]) sich zum Teil in das kurzwellige Gebiet erstrecken und eine Berücksichtigung der Mitwirkung der Rückstoßelektronen erfordern.

IV. Superposition von Photo- und Rückstoßelektronenwirkung. Die Mitberücksichtigung der Rückstoßelektronen bedeutet eine erhebliche Komplizierung der Berechnung insbesondere, wenn eine exakte Superposition der Funktionen der Gleichung (1) für beide Elektronenarten vorgenommen werden soll.

Als Teilaufgabe sei zunächst die Zurückführung der Mindesttrefferzahl n auf bekannte physikalische Größen für Comptonelektronen behandelt. Dazu ist notwendig die Bestimmung der Mittelwerte[3]) der Energie $\overline{E}'_R$ und der Reichweite $\overline{R}$ eines Rückstoßelektrons; von $\overline{E}'_R$ genügt der relative Wert, bezogen auf die Energie eines Photoelektrons, da aus den Versuchen nur das Verhältnis der n Werte für die verschiedenen Wellenlängen ableitbar ist. Es sei angenommen, daß bei der Wellenlänge λ nur Photoelektronen in

---

[1]) l. c. Die Form der Schädigungskurve liefert für beide Strahlungen $n = 3$.

[2]) Die Bakterienversuche von Holweck und Lacassagne (C. R. **186**, 1316, 1928; **188**, 192, 1929), bei denen für 8 bzw. 4 Å die Werte $n = 4$ bzw. $n = 1$ erhalten wurden, sind nach einer freundlichen, brieflichen Mitteilung von Herrn Holweck als Grundlage theoretischer Erwägungen nicht geeignet, da zwischen der Aufnahme der beiden Kurven eine Pause von einigen Monaten liegt.

[3]) Von der Tatsache, daß ein Strahlungsquant Rückstoßelektronen verschiedener Energie auslöst, wird der Einfachheit halber abgesehen.

Betracht kommen, bei der Wellenlänge λ' beide Arten von Elektronen. Die Bezeichnungen sind aus Tabelle 3 ersichtlich.

Tabelle 3.

Wellenlängen	λ	λ'	
	Photoelektronen	Photoelektronen	Rückstoßelektronen
Gesamte Elektronenenergie [1]) bei Erteilung der Dosis 1	E_P	E'_P	E'_R
Gesamte Elektronenzahl bei der Dosis 1	N_P	N'_P	N'_R
Mittlere Energie eines Elektrons	$\overline{E}_P$	$\overline{E}'_P$	$\overline{E}'_R$

Bei Einstrahlung eines Quants verhalten sich[2]) die auf Photo- und Rückstoßelektronen entfallenden Energiebeträge wie $\bar{\mu}' : \sigma'_r$ und die diesem Energieverhältnis entsprechenden Elektronenzahlen wie $\bar{\mu}' : \sigma'$. Hieraus folgt für den Fall gleicher Energie (gleicher Dosis) von beiden Elektronenarten

$$\frac{\overline{E}'_P}{\overline{E}'_R} = \frac{\sigma'}{\sigma'_r} \quad \text{und} \quad \frac{N'_P}{N'_R} = \frac{\sigma'_r}{\sigma'}, \tag{24}$$

wobei σ' der Streu- und σ'_r der Rückstoßkoeffizient ist.

Die relative Zahl von Rückstoßelektronen $N_R dR$ mit Reichweiten zwischen R und $R + dR$ ist bekanntlich[3]) unabhängig von der Wellenlänge

$$N_R = b_1 \left(\sqrt{\frac{R_{\max}}{R}} - 2 + 2 \sqrt{\frac{R}{R_{\max}}} \right). \tag{25}$$

Hieraus ergibt sich die mittlere Reichweite $\overline{R}$,

$$\overline{R} = \frac{\int_0^{R_{\max}} N_R \cdot R \cdot dR}{\int_0^{R_{\max}} N_R \cdot dR} = 0{,}35\, R_{\max}. \tag{26}$$

In ähnlicher Weise erhält man, wenn Gleichung (25) als Energiegleichung angeschrieben wird, die mittlere Energie eines Rückstoßelektrons

$$\overline{E}'_R = \tfrac{1}{2} E'_{R_{\max}}. \tag{27}$$

[1]) Vorausgesetzt ist also $E_P = E'_P = E'_R = 1$.

[2]) W. Bothe, Handb. d. Phys. XXIII, 412, 1926.

[3]) W. Bothe, l. c.

Wird mit R_0 die Reichweite eines Rückstoßelektrons bezeichnet, dessen Energie gerade $\overline{E}'_R$ beträgt, so gilt

$$R_0 = \tfrac{1}{4} R_{\max} \tag{28}$$

und

$$\frac{R_0}{R_P} = \left(\frac{\overline{E}'_R}{\overline{E}'_P}\right)^2, \tag{29}$$

wenn R_P die Reichweite eines Photoelektrons mit der Energie $\overline{E}'_P$ ist.

Aus Gleichung (24), (26) und (27) folgt dann

$$\frac{\overline{R}}{R_P} = 1{,}4 \left(\frac{\sigma'_r}{\sigma'}\right)^2; \tag{30}$$

R_P ist dabei aus Gleichung (19) zu berechnen.

Mit Hilfe der früheren Formeln kann sodann n ermittelt werden. Einige Zahlenwerte sind in Tabelle 4 angegeben für einen Treffbereich mit der mittleren Weglänge $a = 1{,}0\,\mu$. $\overline{E}_P$ bzw. n ist [1]) auf den Wert $\lambda = 0{,}56$ Å als Einheit bezogen.

Tabelle 4.

λ Å	Photoelektronen				Rückstoßelektronen				Anteil der Energie der Rückstoßelektronen an der gesamten Energie
	$\frac{\overline{E}_P}{\overline{E}_P}$ relativ	R_P μ	$\frac{\overline{E}_a}{\overline{E}_P}$	n relativ	$\frac{\overline{E}'_R}{\overline{E}'_P}$	RP μ	$\frac{\overline{E}'_{Ra}}{\overline{E}'_R}$	n relativ	
8,3	0,067	$0{,}05_4$	1/1,05	1,21	—	—	—	—	—
4,15	$0{,}13_5$	0,22	1/1,2	0,70	—	—	—	—	—
1,54	0,36	1,6	1/2,6	0,55	—	—	—	—	—
0,56	1	12	1/13	1	—	—	—	—	—
$0{,}18_5$	3	108	1/109	2,80	0,10	1,5	1/2,5	0,64	1:2
0,13	4,3	220	1/220	3,95	$0{,}13_5$	5,6	1/6,6	0,88	3/4

Das Zusammenwirken der Treffer der beiden Elektronenarten kann näherungsweise so beschrieben werden, daß die einen Partikel nur von Photoelektronen, die anderen nur von Rückstoßelektronen getroffen gedacht werden. Die Funktion in Gleichung (1) wird für jede Elektronenart berechnet und die Ordinaten y_1 bzw. y_2 im Verhältnis des Anteils jeder Elektronenart x_1 bzw. x_2 an der Gesamtenergie addiert. Die wahre Kurve wird in ihrem Endteil steiler verlaufen als die Näherungskurve; Partikel, die von Elektronen der einen Art noch nicht ganz die „Mindesttrefferzahl" erhalten haben, können diese durch Stöße der Elektronen der anderen Art vollends erlangen. Der Grad der Näherung ist für ein Zahlenbeispiel aus Tabelle 5 zu ersehen; Unterschiede treten erst für $q/q_{1/2} > 1{,}2$ auf; die kleineren Dosiswerte wurden daher in die Tabelle nicht aufgenommen.

[1]) Die Funktion $\frac{T \alpha q(n)}{T(n)}$ ist auch für nicht ganzzahlige n-Werte definiert.

Tabelle 5.

$\lambda = 0{,}18$ Å $\quad \alpha_P = 0{,}150 \quad n_P = 52 \quad x_P = 0{,}50$

α_R[1]) $= 0{,}037 \quad n_R = 13 \quad x_R = 0{,}50$

$q/q_{1/2}$	1,20	1,30	1,40	1,50
y genähert	0,84	0,90	$0{,}94_5$	0,97
y genau, Gl. (32) . . .	0,84	0,94	0,99	1,00

Eine exakte Superposition der Treffer beider Elektronenarten unter Berücksichtigung des Umstandes, daß eine und dieselbe Partikel nacheinander in beliebiger Reihenfolge Stöße von der einen oder anderen Elektronenart erhalten kann, ist nach Bethe[2]) für den Spezialfall möglich, daß das Verhältnis der Mindesttrefferzahlen m und n beider Arten eine ganze Zahl $\varkappa$ ist.

Entfällt von der eingestrahlten Dosis q der Teil x_1 bzw. x_2 auf die Energie der Elektronen erster bzw. zweiter Art, wobei $x_1 + x_2 = 1$ ist, und ist α_i bzw. β_i die Treffwahrscheinlichkeit für jede Elektronenart gemäß der früheren Definition, so ist

$$\alpha = x_1 \cdot \alpha_i \quad \text{bzw.} \quad \beta = x_2 \cdot \beta_i \tag{31}$$

die Anzahl der bei Einstrahlung der Gesamtdosis 1 von Elektronen der ersten (α) bzw. zweiten (β) Art getroffenen Partikel.

Die Zahl der gerade von der Dosis q geschädigten Partikel y' von der Gesamtzahl Z, d. h. die Ordinate der Variationskurve (Fig. 1), ist dann[3])

$$y' = Z \sum_{\sigma=0}^{m-1} e^{-\alpha q} \frac{(\alpha q)^{m-\sigma-1}}{(m-\sigma-1)!} \left[-\alpha \frac{T_{\beta q}(\varkappa\sigma+\varkappa)}{T(\varkappa\sigma+\varkappa)} + \alpha \frac{T_{\beta q}(\varkappa\sigma)}{T(\varkappa\sigma)} + \beta \frac{e^{-\beta q}(\beta q)^{\varkappa\sigma+\varkappa-1}}{(\varkappa\sigma+\varkappa-1)!} \right]. \tag{32}$$

Graphische Integrationen liefern sodann die Ordinaten y der gesuchten Schädigungskurve. Die in Fig. 4 dargestellte Kurve für $\lambda = 0{,}18$ Å ist auf diesem Wege berechnet worden.

Damit sind nun alle mathematischen Grundlagen gegeben, um in einem konkreten Falle die *Formänderung der Schädigungskurve mit der Wellenlänge* nach Größe und Richtungssinn überblicken zu können. Die Darstellung wird besonders einfach, wenn als Einheit der Dosis die Halb-

[1]) Aus Gleichung (24).

[2]) H. Bethe, ZS. f. Phys. (im Druck) 1932.

[3]) Mit α und m ist die Elektronenart mit der kleineren Trefferzahl zu bezeichnen, da $n/m > 1$ bei der Ableitung der Formel vorausgesetzt wird.

wertsdosis gewählt wird; dann heben sich in dem Wellenlängengebiet, in dem Rückstoßelektronen noch nicht mitwirken[1]), die Werte der Treffwahrscheinlichkeiten α heraus. Als Variable tritt außer der mittleren Weglänge a in diesem Falle nur die Mindesttrefferzahl n für *eine* der betrachteten Wellenlängen auf, da alle übrigen n sich mit Hilfe von bekannten physikalischen Größen hieraus ableiten lassen (vgl. Tabelle 4). In Anlehnung an die später zu besprechenden Versuche wurde $a = 1{,}0\,\mu$ und $n = 19$ für $\lambda = 0{,}56$ Å der Zeichnung in Fig. 4 zugrunde gelegt. Für die Kurve mit $\lambda = 0{,}18$ Å ist $\alpha_P = 0{,}15$ und $\alpha_R = 0{,}037$ angenommen.

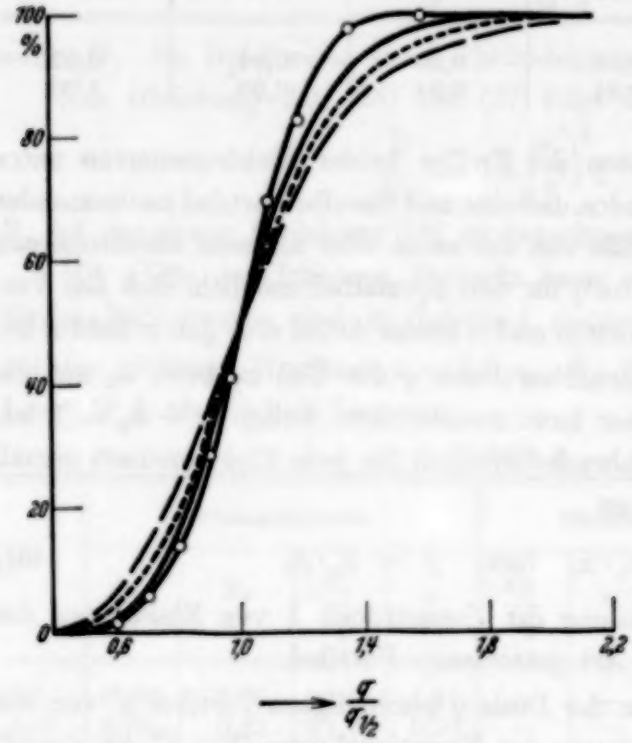


Fig. 4.
Abhängigkeit der Form der Schädigungskurve von der Wellenlänge.
o—o 0,18 Å — 0,56 Å
— — — 1,5 Å ---------- 4,1 Å

Aus Fig. 4 ist zu erkennen, daß die Kurven die Tendenz zeigen, mit zunehmender Wellenlänge flacher zu werden. Das Strahlungsquant wird zwar kleiner, aber wegen der stark abnehmenden Reichweite wird ein relativ größerer Betrag desselben auf der Strecke a abgegeben. Da, wo diese beiden Faktoren sich gerade kompensieren, hört das Flacherwerden der Kurven auf; mit weiter zunehmender Wellenlänge werden sie wieder steiler, z. B. 4,1 Å in Fig. 4; die Kurve für $\lambda = 8{,}3$ Å wäre noch steiler als die für 0,56 Å. Die Lage der „Umkehrwellenlänge"[2]) ist abhängig von

---

[1]) Bei einer Superposition der Wirkung von Photo- und Rückstoßelektronen geht nicht bloß das Verhältnis der Treffwahrscheinlichkeiten, sondern auch deren Absolutwerte in die Formel ein.

[2]) Für $a \gg R$ und für $a \ll R$ liefert Gleichung (22) eine entgegengesetzte Abhängigkeit von der Energie E eines Elektrons; für Photoelektronen ist, da R prop. $(h\nu)^2$ ist,

$$n \text{ prop. } \frac{1}{h\nu}, \quad \text{wenn } a \gg R,$$

$$n \text{ prop. } h\nu, \quad \text{wenn } a \ll R.$$

dem Wert der Weglänge a, also abhängig von der Art des biologischen Objektes.

Die Formänderung der Schädigungskurve als Funktion der Wellenlänge ist somit wesentlich verwickelter, als es nach den bisher vorliegenden Theorien der Fall zu sein schien, welche mit Größerwerden des Strahlungsquants eine dauernde Abnahme von n und damit ein Flacherwerden der Kurven erwarten ließen.

Zur experimentellen Prüfung wurden von Glocker und Reuß[1]) bei den Wellenlängen[2]) 1,54, 0,56 und $0{,}18_5$ Å systematische Versuche an Keimlingen von Bohnen, welche alle einer reinen Linie angehörten, durchgeführt. Zur Ausschaltung von Verschiedenheiten der Wachstumsbedingungen wurden immer gleichzeitig Bestrahlungen mit zwei Wellenlängen vorgenommen und die Serien während eines Zeitraumes von 2 Jahren häufig wiederholt. Die Versuchsergebnisse zeigt Fig. 5 nach Reduktion auf gleiche Halbwertsdosen. Zur Angleichung *eines* n-Wertes diente die Kurve für $\lambda = 0{,}56$ Å; durch Vergleich mit theoretischen Kurven ergab sich die beste Übereinstimmung für $n = 19$. Die Form der Kurven für die beiden anderen Wellenlängen ist dann zwangsläufig durch die früher angegebenen Formeln festgelegt, sobald über den Wert der mittleren Weglänge a verfügt ist. Dieser bestimmt sich aus dem Radius r_0 des kugelförmig gedachten Volumens $\left(a = \frac{4 r_0}{3}\right)$, für r_0 folgt aus Gleichung (14a) und (18) die Beziehung

$$\alpha = 3{,}82 \cdot 10^9 \lambda \frac{4}{3} r_0^3 \pi \frac{\left(\frac{4}{3} r_0 + R\right)}{\frac{4}{3} r_0}, \qquad (33)$$

wobei α für 0,56 Å aus der bekannten Dosis und der Zahl $n = 19$ nach Gleichung (5) zu ermitteln ist[3]). Es ergibt sich $a = 1{,}0\,\mu$.

Die verschiedene Charakteristik der theoretischen Kurven in Fig. 5 wird durch die Versuchspunkte recht gut wiedergegeben, wenn man berücksichtigt, daß biologische Versuche immer mit einer größeren Fehlerbreite behaftet sind als physikalische. Besonders bemerkenswert ist, daß die Kurve für

---

[1]) Näheres bei R. Glocker u. A. Reuß, Strahlentherapie (im Druck) 1932.

[2]) Eigenstrahlung von verschiedenen Antikathoden und selektiv absorbierende Filter.

[3]) Die α-Werte für die Photoelektronen der beiden anderen Wellenlängen und für die Rückstoßelektronen (0,18 Å) sind gemäß den früher angegebenen Gleichungen durch $\alpha_{0,56}$ eindeutig bestimmt.

1,54 Å deutlich flacher ist als die für 0,56 Å. Die Mindesttrefferzahl beträgt bei der ersten Strahlung nur $n = 10$ gegenüber $n = 19$, obgleich das Strahlungsquant im ersten Falle nur etwa $^1/_3$ vom Quant der zweiten Strahlung beträgt. Das Versuchsergebnis spricht sehr für die Richtigkeit der in die Theorie eingeführten Reichweitekorrektion.

Der Vergleich der Halbwertsdosen der verschiedenen Wellenlängen bietet eine weitere Prüfungsmöglichkeit. Nach Gleichung (23) ist zu er-

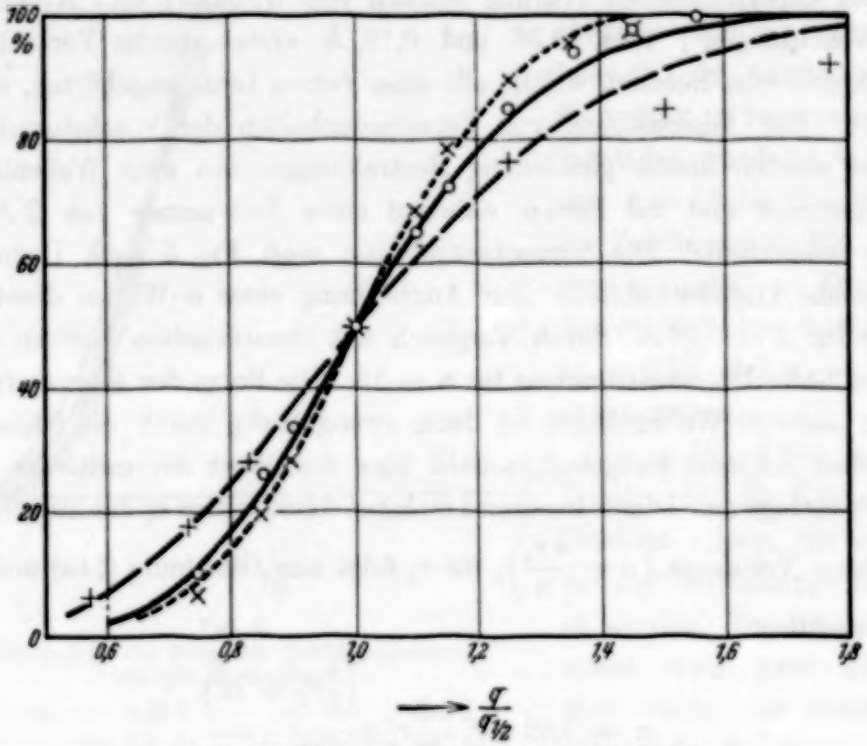


Fig. 5. Schädigungskurve von Bohnenkeimlingen.

$\lambda = 1{,}54$ Å ---
$\lambda = 0{,}56$ Å ——— } theoret. Kurve, + ○ × } exp. Werte
$\lambda = 0{,}18_5$ Å ------

warten, daß bei Strahlungen, die nur Photoelektronen erzeugen, die Halbwertsdosen in bezug auf die Wellenlänge konstant sind. Tatsächlich[1]) ist im Versuch $q_{1/2}$ für 1,54 und 0,56 Å innerhalb einiger Prozente gleich ($q_{1/2} = 370$ r). Die gleiche Halbwertsdosis wird auch für 0,18 Å gefunden; der kleine nach der Superpositionsformel errechnete Unterschied — der Wert für 0,18 Å sollte um 5 % kleiner sein als für 0,56 Å — liegt noch innerhalb der Meßfehlergrenze. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die

[1]) Für die Absolutmessungen wurde nach Entfernung der Wurzelhaube zwecks Freilegung der für die Wachstumsvorgänge wichtigen Initialzellen in axialer Richtung bestrahlt.

Bohnenversuche in gutem Einklang mit den hier vorgetragenen theoretischen Anschauungen (Fall II) sich befinden. *Mit den anderen bisher bekanntgegebenen Theorien sind sie nicht zu erklären.* Nach Dessauer und Crowther ist, wie schon früher erwähnt, eine Änderung des n-Wertes, d. h. der Kurvenform, mit der Wellenlänge überhaupt nicht zu erwarten, nach Condon und Terril, Curie, Holweck und Lacassagne, Wyckoff müßte die Steilheit der Kurven 1,54 und 0,56 Å gerade vertauscht sein.

V. Der Einfluß der Vielzelligkeit und der biologischen Variabilität. Die Untersuchungen bedürfen noch einer Ergänzung in zweifacher Hinsicht. Ausgezählt werden bei den Bohnenversuchen nicht die einzelnen Zellen, sondern Organismen, die aus vielen Zellen bestehen. Die Schädigungskurve bezieht sich also auf Partikelkomplexe, während die Trefferthеorie die Wirkung auf ein einzelnes Partikelchen behandelte. Ferner ist zu untersuchen, inwieweit etwa vorhandene Unterschiede in der Wellenlängenabhängigkeit der Schädigungskurven durch das Vorhandensein von Partikeln verschiedener Empfindlichkeit, d. h. durch die biologische Variabilität verwischt werden können.

Die *Erweiterung der Theorie auf Partikelgruppen* läßt sich nach Bethe und Seyfarth[1]) auf folgende einfache Weise durchführen: Es wird angenommen, daß unter einer eine Einheit bildenden Partikelgruppe (z. B. Bohnenkeimlinge) mindestens m[2]) Partikel (z. B. Zellen) je die Mindesttrefferzahl n erhalten haben müssen, damit die Partikelgruppe eine Schädigung aufweist. Von Z insgesamt vorhandenen Partikelgruppen sind nach Zufuhr der Dosis q geschädigt

$$y = Z \cdot \left(\frac{T_x(n)}{T(n)}\right)^m, \tag{34}$$

wobei $x = \frac{\alpha q}{m}$ ist.

Diese Funktion tritt an die Stelle der Funktion in Gleichung (1); α ist wieder die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine Partikel einer Gruppe einen Treffer bei der Dosis 1 erhält.

Die Schädigungskurven nach Gleichung (34) verlaufen sehr viel steiler als nach Gleichung (1). Wird m sehr groß, so entartet die Kurve in eine vertikale Gerade bei einem gewissen Dosiswert q_g: Unterhalb q_g bleiben

---

[1]) Freundliche mündliche Mitteilung; Ableitung auf Grund der Wahrscheinlichkeit des „sowohl als auch".

[2]) m hat hier eine andere Bedeutung als in Abschnitt IV.

alle Partikelgruppen ungeschädigt, oberhalb q_g sind alle geschädigt[1]). Ist die Zahl m der zu schädigenden Elementareinheiten in einem Komplex sehr groß, so ist eine Wahrscheinlichkeitsbetrachtung nicht mehr zutreffend.

Es ist ein glücklicher Umstand, daß die potenzierten Trefferfunktionen [Gleichung (34)] für kleine m-Werte mit guter Näherung ersetzt werden können durch einfache Trefferfunktionen [Gleichung (1)] mit größerem n (Tabelle 6).

Tabelle 6a. Ersatzfunktionen, Zahlenbeispiel.

$q/q_{1/2}$ =	0,74	$0{,}81_5$	0,96	1,11	1,22	1,33	1,48
$\left[\frac{T_x(10)}{T(10)}\right]$ =	$0{,}06_2$	0,15	$0{,}41_3$	0,69	$0{,}82_8$	0,91	$0{,}97_2$
$\frac{T_x(23)}{T(23)}$ =	$0{,}08_2$	$0{,}16_8$	$0{,}42_6$	$0{,}70_2$	$0{,}84_3$	$0{,}92_5$	$0{,}97_9$

Tabelle 6b. Ersatzfunktionen, n-Werte.

m =	1	4	16
n =	2	5	10
	5	12	22
	10	23	—
	20	50	—

Beim Vorliegen einer experimentellen Schädigungskurve kann nicht entschieden werden, ob eine einfache oder eine potenzierte Trefferfunktion zur Darstellung anzusetzen ist; ein Einzeller mit der Trefferzahl $n = 5$ liefert dieselbe Schädigungskurve wie z. B. ein Zellkomplex, bei dem mindestens 16 Zellen je die Mindesttrefferzahl 22 erhalten haben müssen. Die Bestimmung der Zahl m aus dem Versuch ist nicht möglich. Von großer Bedeutung ist nun die Frage, ob die theoretisch für verschiedene Wellenlängen früher errechneten Verhältnisse der Trefferzahlen beim Übergang vom Einzeller zum Vielzeller noch gültig bleiben. Wie Zahlenrechnungen zeigen, ist sicher in dem praktisch wichtigen Bereich[2]) das Verhältnis der Trefferzahlen der Ersatzfunktionen bis auf wenige Prozent dasselbe wie das Verhältnis der Trefferzahlen der einfachen Funktionen. Dies gilt sicher bis etwa $m \leqq 20$. Die Lage und Form der theoretischen

[1]) Dies ist die mathematische Formulierung eines von Holthusen gegen die Dessauersche Punktwärmehypothese erhobenen Einwandes (siehe Anm. 1 auf S. 657).

[2]) Die Pearsonsche Tabelle endigt bei $n = 50$.

Kurven in Fig. 5 wird also durch die Behandlung der Bohne als Zellkomplex nicht geändert, wobei eine der Kurven einer experimentellen Kurve als Berechnungsgrundlage angeglichen wird. Geändert werden die Absolutwerte von n; aber diese sind ohne Bedeutung für das Auswertungsergebnis.

Es läßt sich ferner zeigen, daß das Verhältnis der Halbwertsdosen für zwei Wellenlängen beim Einzeller praktisch dasselbe ist wie beim Vielzeller, sofern m nicht zu groß ist.

Da biologische Gesichtspunkte[1]) dafür sprechen, daß für die Strahlenwirkung auf Bohnenkeimlinge m als eine kleine Zahl angesehen werden darf, so bleiben die im vorhergehenden Abschnitt *aus den Bohnenversuchen gezogenen Schlüsse erhalten, wenn das Objekt ein Zellkomplex und nicht eine einzelne Zelle ist.*

Zum Schluß möge noch die Frage behandelt werden, inwieweit die Form der Schädigungskurven bei *Berücksichtigung einer biologischen Variabilität* der bestrahlten Objekte Änderungen erfährt. Als Verteilungsfunktion für die Strahlenempfindlichkeit ε_n sei, wie bei Zuppinger, eine Poissonfunktion angenommen, und als Maß der Empfindlichkeit diene die Mindesttrefferzahl n, die zur Schädigung eines Individuums erforderlich ist. Dann ist die Zahl der geschädigten Individuen [vgl. Gleichung (1)]

$$y = Z \frac{\sum_0^\infty \varepsilon_n \frac{T_{aq}(n)}{T(n)}}{\sum_0^\infty \varepsilon_n}, \tag{35}$$

wobei

$$\varepsilon_n = e^{-m_0} \frac{m_0^{\frac{n}{n_0} m_0}}{\left(\frac{n}{n_0} m_0\right)!} \tag{36}$$

ist.

Dabei ist m_0 der Mittelwert der Poissonverteilung und n_0 die Mindesttrefferzahl der ohne Berücksichtigung der biologischen Variabilität sich ergebenden Trefferfunktion. Es läßt sich nun zeigen, daß die so erhaltenen endgültigen Kurven näherungsweise durch einfache Trefferfunktionen, aber mit anderem Parameter dargestellt werden können (siehe Tabelle 7). Es kann daher aus der Darstellbarkeit einer Schädigungskurve durch die

[1]) Für die Strahlenschädigung kommen in erster Linie in Betracht die nicht große Zahl der „Initialzellen" in der Nähe des Vegetationspunktes und von diesen nur der kleine Teil, der sich im Vorstadium oder im Frühstadium der Zellteilung befindet.

Funktion der Gleichung (1) nicht, wie Holweck und Lacassagne glauben, auf das Fehlen einer biologischen Variabilität geschlossen werden.

Tabelle 7.
Wirkung der biologischen Variabilität auf die n-Werte.

Ohne biologische Variabilität	Mit biologischer Variabilität gemäß einer Poissonverteilung mit dem Mittelwert		
	6	12	24
7	—	4	6
14	4	6	9
28	6	9	15

Für die Auswertung der Versuche wichtig ist wieder die Frage nach der Änderung des Verhältnisses der n-Werte der Schädigungskurve für zwei Wellenlängen beim Hinzutritt einer biologischen Variabilität. Zu diesem Zweck ist es nötig, den Parameter m der Poissonverteilung zu kennen. Nun läßt sich eine untere[1]) Grenze für m durch folgende Überlegung aus dem Versuch gewinnen: Nimmt man an, daß die Form einer durch $\frac{T_{aq}(n)}{T(n)}$ darstellbaren Schädigungskurve nur durch die biologische Variabilität und nicht durch die diskontinuierliche Absorption verursacht sei, so liefert die Differenzierung von $\frac{T_{aq}(n)}{T(n)}$ eine Poissonverteilung mit dem Parameter $m = n - 1$. Dieser m-Wert stellt den größtmöglichen Einfluß des Variabilitätsfaktors bei dem betreffenden Objekt dar. Sind mehrere Kurven bei verschiedenen Wellenlängen für ein Objekt vorhanden, so hat die Ermittlung von m aus der steilsten Kurve zu erfolgen. Für die Bohnenversuche ergibt sich aus den Kurven der Fig. 5 als größte Breite der biologischen Variabilität $m = 18$. Kleinere m-Werte sind nicht möglich.

Beim Vergleich der beiden Wellenlängen 1,54 und 0,56 Å liegen die Trefferzahlen innerhalb der in Tabelle 7 als Beispiel gewählten n-Zahlen ($n = 10$ und $n = 19$). Wie Tabelle 7 zeigt, wird das Trefferzahlverhältnis 1 : 2 in 1 : 1,5 bis 1 : 1,7 abgeändert. Damit ist für die Bohnenversuche erwiesen, daß das theoretisch für die beiden Wellenlängen berechnete Verhältnis 1 : 1,9 im äußersten Falle durch Variabilitätseinfluß auf etwa 1 : 1,5 herabgesetzt werden kann. *Es ist daher ausgeschlossen, daß die Verschiedenheit der Steilheit der beiden Kurven der Bohnenkeimlinge durch den Einfluß einer etwa vorhandenen biologischen Variabilität völlig verwischt werden könnte.*

[1]) Je kleiner m, desto flacher ist die Verteilung.

Die in diesem Abschnitt besprochenen Faktoren, Vielzelligkeit und biologische Variabilität wirken einander entgegen; die verflachende Wirkung der Variabilität wird durch den Einfluß der Vielzelligkeit kompensiert. Es ist bemerkenswert, daß die von Vielzellern bisher erhaltenen Schädigungskurven durchweg viel steiler sind als die von Einzellern.

Zusammenfassung.

1. Der Primärvorgang der Röntgenstrahlenwirkung auf die Zelle wird auf quantenphysikalischer Grundlage mathematisch behandelt unter besonderer Berücksichtigung der Reichweite der Elektronen.

2. Die Formeln werden durch Vergleich mit experimentellen Schädigungskurven, die an verschiedenen Objekten unter Variation der Wellenlänge aufgenommen wurden, bestätigt.

3. Die Theorie wird auf Vielzeller erweitert und der Einfluß der biologischen Variabilität auf die theoretischen Ansätze untersucht.

Die Durchführung des experimentellen Teiles der Arbeit wurde durch die Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule.

[Mitteilung aus dem Hochspannungsinstitut der Technischen Hochschule Berlin[1]).]

Optische Untersuchung der Funkenzündung in Luft von Atmosphärendruck mittels des unterdrückten Durchbruchs.

Von **W. Holzer** in Berlin.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1932.)

Die Ausbildung von Funken wurde im gleichförmigen und im ungleichförmigen Felde bei größeren Elektrodenabständen optisch untersucht. Im wesentlichen wird dadurch bestätigt, daß der Bildungsmechanismus primär ein Elektronenstoßphänomen ist. Gewisse Stadien der Entladung und typische Bildungsmöglichkeiten lassen es notwendig erscheinen, den Einfluß von Temperaturionisation stärker zu betonen. Die Methode des unterdrückten Durchbruches bietet einen Einblick in den zeitlichen Verlauf der Funkenbildung. Mit zunehmendem Elektrodenabstand steigt die Funkenkopfgeschwindigkeit, also auch die Raumladung.

1. Einleitung. Entscheidenden Einfluß auf die Bildung und Bestätigung der Theorien über den elektrischen Durchschlag haben optische Untersuchungen genommen. Obgleich die größte Naturerscheinung, der Blitz[2]), ein deutlich ausgeprägtes Vorwachsen des Funkenkopfes erkennen ließ, ging die theoretische Meinung dahin, daß der Funke, insbesondere im gleichförmigen Felde, praktisch an allen Stellen der zukünftigen Funkenbahn gleichzeitig einsetze. Diese Ansicht ergab sich folgerichtig aus der Townsendschen Theorie[3]), welche unter Vernachlässigung der Raumladung die gleichzeitige hinreichende Ionisation über den ganzen Schlagraum als Funkenbildungskriterium forderte. Diese Betrachtung wurde abgelöst durch die Vorstellung[4]), daß der kathodischen Elektronenlawine ein anodisches Ionengebiet entgegenwachse, welches mit hoher Kopffeldstärke gegen das kathodische Glimmlicht vordringe. Die Vereinigung von anodischem Ionen-

---

[1]) Vorstand Prof. A. Matthias.

[2]) M. Toepler, Mitt. d. Hermsdorf Sch. Is. G. m. b. H., Heft 25, S. 1, 1926; A. Matthias, Zweite Weltkraftkonferenz, Section 21, Bericht 423.

[3]) J. S. Townsend, Die Ionisation der Gase. Handb. d. Radiologie **1**, 89, 1915.

[4]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **16**, 496, 1926; A. v. Hippel u. J. Franck, ZS. f. Phys. **57**, 696, 1929.

schwarm und kathodischem Glimmlicht leite den Funken ein. Diese, nur skizzierte, Betrachtung konnte durch optische Untersuchungen[1]) bestätigt werden. Da jedoch diese Untersuchungen nur bei äußerst kleinen Elektrodenabständen ausgeführt worden waren und da eine Reihe solcher Arbeiten nach einer das Feld verzerrenden Methode, der tangentiellen Plattenaufnahme[2]), ausgeführt worden waren, erschien es wünschenswert, optische Untersuchungen bei relativ großen Elektrodenabständen und völlig ungestörtem Felde auszuführen.

2. Methodik. Den Prinzipgedanken zeigt Fig. 1. Eine Kapazität C ist auf hohe Spannung U aufgeladen und entlädt sich über die Schaltfunkenstrecke SF auf das Prüfobjekt PO. Parallel zu diesem liegt eine Abschneidefunkenstrecke AS. Die Spannungswelle, welche C erzeugt, hat den Scheitelwert U. Das Prüfobjekt PO ist auf die Durchbruchspannung U_1 eingestellt, die Spannung erreicht also nur U_1 und bricht bei B zusammen.

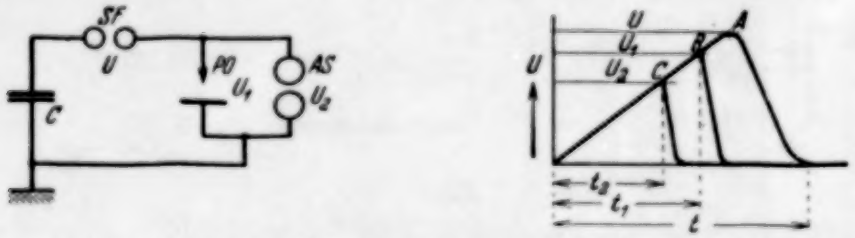


Fig. 1. Prinzipschaltbild und Prinziposzillogramm beim unterdrückten Durchbruch.

Die Einwirkungszeit ist nun t_1. Die Abschneidefunkenstrecke ist auf die Spannung U_2 eingestellt, welche t_2 lang wirkt. Zu jeder Einwirkungszeit t_2 gehört ein nicht völlig ausgebildeter Funkenvorgang an PO, also ein unterdrückter Durchbruch[3]). Das Prüfobjekt wurde mit einer Quarzoptikkamera[4]) photographiert.

Fig. 2 zeigt die tatsächliche Schaltanordnung. An Stelle von C tritt ein Stoßgenerator. Die Spannungswelle und damit die Einwirkungszeit wird mittels eines Kathodenstrahloszillographen[5]) aufgenommen. Dieser besteht aus dem Meßkreis MK, dem Zeitkreis ZK und dem Strahlsperr-

[1]) L. v. Hámos, Ann. d. Phys. **7**, 857, 1930; F. G. Dunnington, Phys. Rev. **38**, 1535, 1931.

[2]) H. Roser, Dissertation Braunschweig 1930; E. Marx, Arch. f. Elektrot. **20**, 589, 1928; P. Rosenlöcher, ebenda **26**, 19, 1932.

[3]) J. J. Torok, Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. **47**, 177, 1928; M. J. Slepian u. J. J. Torok, Conf. des Grandes Res. El. **2**, 654, 1929.

[4]) Die Optik hatte einen Durchmesser $D = 7{,}0$ cm. $D/f = 1/7$. Plattenmaterial: Agfa Astro, Lainer u. Hrdliczka Tizian. Entwicklung: Methol-Hydrochinon. Verstärkung: Quecksilber.

[5]) W. Holzer u. M. Knoll, ZS. f. Instrkde. **52**, 274, 1932.

kreis SK. Letztere werden durch folgende Schaltanordnung in beliebig steuerbaren Zeitintervallen in bezug auf den Zündvorgang an dem Stoßgenerator (speziell ZF) in Gang gesetzt: Der Vorladestoß des Generators stößt ein Kipprelais[1]) 1 an, dieses einen Verzögerungskreis[2]), dieser gibt den Stoß wahlweise verzögert weiter an das Kipprelais 2, dieses löst den Zeitkreis aus.

Wesentlich für die Anordnung waren folgende Maßnahmen: Der Kathodenstrahloszillograph war durch einen metallischen Schirmkasten[3]) völlig abgeschirmt (0,2 mm Kupfer, 4 mm Eisen). PO war durch einen Pappekasten gegen Bestrahlung abgeschirmt. Die Abschneidefunkenstrecke (AS in Fig. 2) war durch eine der Zündfunkenstrecken ZF wahlweise bestrahlbar.

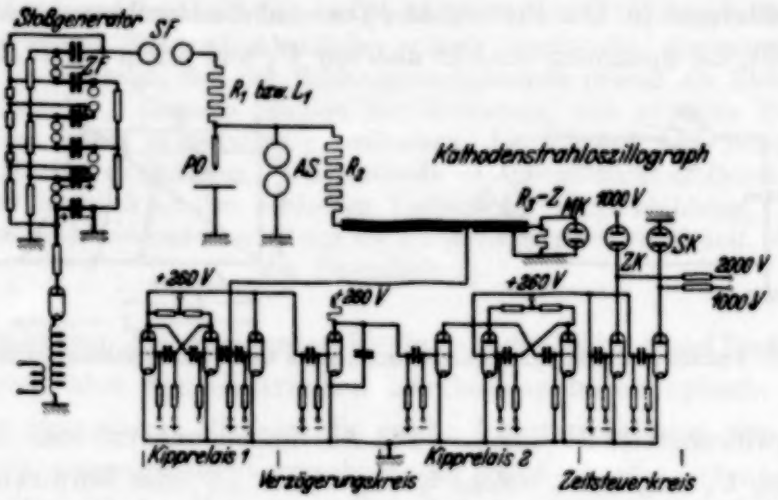


Fig. 2. Schaltbild der Versuchsanordnung zur Aufnahme von unterdrückten Durchbrüchen.

3. Funkenstadien im gleichförmigen Felde. Der Funke wurde an Maxwell-Rogowski-Elektroden[4]) mit einer Spannung von der Steilheit $S = 4{,}63 \cdot 10^7$ kV/sec gezündet. Die Ausbildungsstadien sind in Fig. 3 dargestellt. Zwei zeitliche Hauptstadien lassen sich nachweisen. Im *ersten* entsteht das kathodische Glimmlicht und das anodische Büschel. Das bläuliche Glimmlicht und das rötliche Büschel werden von einer grünlich-

[1]) M. Knoll u. M. Freundlich, Elektrot. ZS. **53**, 669, 1932.

[2]) H. Baatz, M. Freundlich u. W. Holzer, ebenda **53**, 696, 1932.

[3]) Die Messungen wurden mit der Feldmeßapparatur von G. Lubszynski (Elektrot. ZS. **52**, 312, 432, 1931) durchgeführt. Herrn G. Lubszynski bin ich für Beratung bei dem Entwurf und der Untersuchung der Schirmanordnung zu besonderem Dank verpflichtet.

[4]) J. C. Maxwell, Elektrizität und Magnetismus I, Art. 202, 1873. W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **12**, 1, 1923; C. Stoerk, Elektrot. ZS. **52**, 43, 1931; W. Schilling, Arch. f. Elektrot. **24**, 383, 1930.

gelben Aureole eingehüllt. Zwischen beiden Erscheinungen ist der kathodische Dunkelraum. Mit wachsender Abwanderung von Elektronen aus dem anodischen Büschel, welches als Konzentrationsgebiet von fast als stillstehend anzusehenden Ionen zu deuten ist, steigt die Feldstärke im Dunkelraum, der anodische Ionenraum wächst gegen die Kathode. Die Leuchterscheinung ist von zusammengesetztem Charakter. Elektronenstoß und zunehmende Elektronendichte und in späteren Stadien Temperaturionisation bestimmen die Lichtausbeute. Ist das anodische Büschel am kathodischen Glimmlicht angelangt, so tritt das *zweite* Stadium ein. Aus der Anode wächst ein, im Gegensatz zu der Keulenform des Anodenbüschels, völlig gleichquerschnittiger Funkenkanal von hoher Leuchtkraft. Dieser kennzeichnet das Stadium der vorwiegenden Temperaturionisation. Der Kanal besteht aus hochgradig dissoziiertem Stickstoff, dessen Banden-

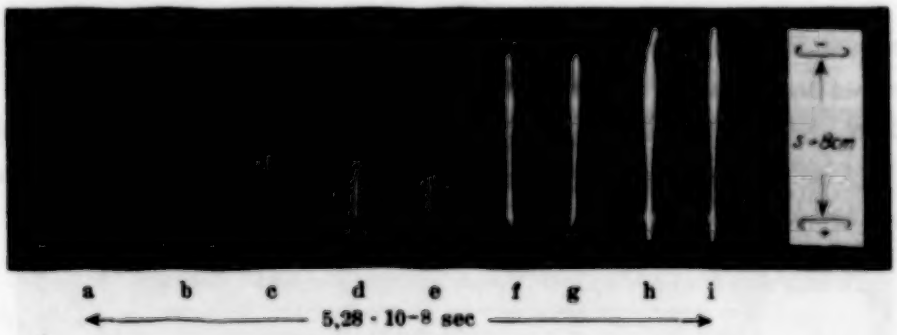


Fig. 3. Die Entwicklung eines Funkens im gleichförmigen Felde bei Stoß.

spektrum[1]) in ihm nachgewiesen wurde. Sein Dissoziationsgrad in Verbindung mit der seitlichen Wärmeströmung bestimmt die Konstanz des Querschnittes, damit die Selbstkonzentration. Die Vorgänge stehen demnach im Einklang mit der von v. Hippel und Franck[2]) gegebenen Deutung, welche durch den Nachweis des ausgeprägten zweiten, als Temperaturionisationsstadium gedeuteten Hauptstadiums folgerichtig ergänzt wird.

4. Numerische Angaben über Kopfgeschwindigkeiten im gleichförmigen Felde. Funkenkopfgeschwindigkeiten sind nur wenige bekannt. Neben einer orientierenden Berechnung[3]) wurde angenommen, daß sich die Kopfgeschwindigkeit der Elektronengeschwindigkeit nähere[4]). Meßtechnische

[1]) L. v. Hámos, l. c.
[2]) A. v. Hippel u. J. Franck, l. c.
[3]) R. Rüdenberg, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **9** [3], 1, 1930.
[4]) W. O. Schumann, ZS. f. techn. Phys. **11**, 142, 1930.

Angaben[1]) ergaben bei $s = 0{,}5$ cm eine Kopfgeschwindigkeit von $v = (1 - 5) \cdot 10^7$ cm/sec.

Um näherungsweise die Werte abzuschätzen, kann man von dem Toeplerschen[2]) Funkengesetz ausgehen. Die Ersatzzeit für linearen Spannungszusammenbruch ergibt sich zu:

$$T_1 = \frac{U}{du/dt} = \frac{4 \cdot k \cdot s}{U} \text{ sec.} \tag{1}$$

Die Spannung kann für die verwendeten Elektroden[3]) durch die Gleichung (2) angegeben werden:

$$U = 12{,}6 + 25 \cdot s \cdot \text{kV}. \tag{2}$$

Unter Verwendung eines Wertes[4]) für die Funkenkonstante von $k = 0{,}12 \cdot 10^{-3}$ und Formel (1) und (2) ergibt sich näherungsweise die Funkengeschwindigkeit zu:

$$v = 2{,}62\,(1 + 2 \cdot s)\,10^7 \text{ cm/sec}. \tag{3}$$

Berechnet man nach Formel (3) die Funkengeschwindigkeit, so ergibt sich $v = 5{,}42 \cdot 10^7$ cm/sec bei $s = 0{,}5$ cm. Hámos[5]) gab für diesen Abstand $v = 5{,}0 \cdot 10^7$ cm/sec an. Tabelle 1 stellt die gemessenen und nach Formel (3) abgeschätzten Werte gegenüber.

Tabelle 1. Funkenkopfgeschwindigkeiten im gleichförmigen Felde.

Elektrodenabstand s cm	Kopfgeschwindigkeit gemessen cm/sec	Kopfgeschwindigkeit nach Formel (3) cm/sec
2	$1{,}4 \cdot 10^8$	$1{,}3 \cdot 10^8$
5	2,9	2,87
10	5,9	5,50
12	6,6	6,52

Die nach dieser rohen Abschätzung gewonnenen Werte stimmen also mit den Meßwerten ziemlich gut überein. Fig. 4 zeigt gemessene Zusammenbruchzeiten. Will man aus Formel (3) die Zeiten ermitteln, muß man zu weiteren Annahmen greifen, was in dem Vergleich[6]) der Werte in Fig. 4

[1]) L. v. Hámos, l. c.; F. G. Dunnington, l. c.
[2]) M. Toepler, Mitt. d. Hermsdorf Sch. Is. G. m. b. H., Heft 9, S. 192, 1924.
[3]) W. Holzer, erscheint demnächst im Arch. f. Elektrot.
[4]) O. Mayr, Arch. f. Elektrot. **17**, 52, 1926; C. Stoerk u. T. Bungadean, Elektrot. ZS. **51**, 676, 1930; F. Jezek, Dissertation Dresden 1931.
[5]) L. v. Hámos, l. c.
[6]) H. Müller, Mitt. d. Hermsdo f Sch. Is. G. m. b. H., Heft 57/58, S. 1813, 1931; H. Müller, Arch. f. Elektrot. **15**, 7, 1925; O. Mayr, ebenda **17**, 52, 1926.

durch Annahme eines sinusförmigen Verlaufs von Zusammenbruch und Geschwindigkeit erfolgte. Man kann in größeren Abstandsbereichen nahezu von einer Konstanz der Zusammenbruchzeit sprechen. Größeren Abständen sind demnach, wie Schumann[1]) schloß, verstärkte Feldverzerrungen zugeordnet.

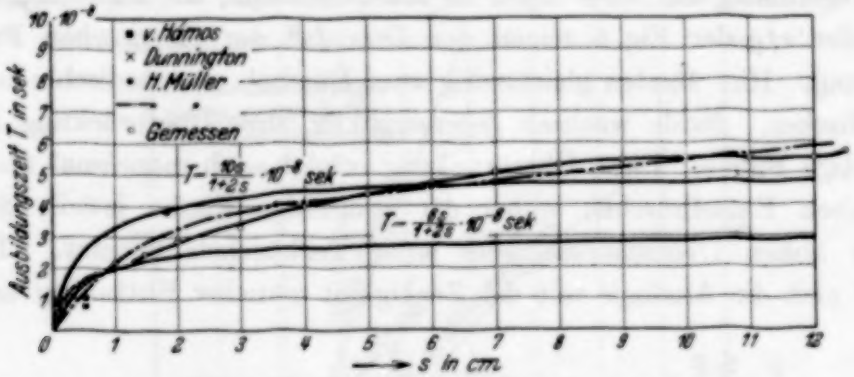


Fig. 4. Zusammenbruchzeiten im gleichförmigen Felde und Vergleich mit Näherungsformeln.

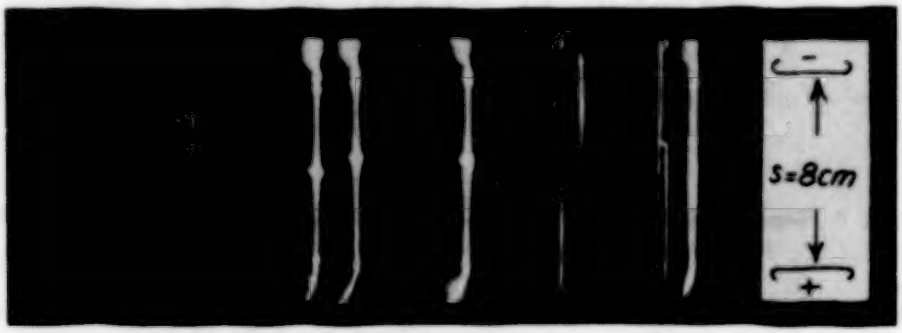


Fig. 5. Anomalien der Funkenausbildung im gleichförmigen Felde.

5. Die Raumladungszündung im gleichförmigen Felde. Wie im Abschnitt 3 ausgeführt, lösten sich im Bildungsmechanismus zwei Stadien ab. Das Anodenbüschel erschien zeitlich getrennt vor dem eigentlichen Funken, in dem wir ein thermisch ionisiertes Gas[2]) vermutet haben. So groß die Wahrscheinlichkeit ist, daß sich diese Stadien zeitlich in Folge ablösen, besteht doch die Möglichkeit, daß beide Stadien sich überlappen bzw. ganz decken. Damit aber fällt die allgemeine Aussage, daß der Funke von der Anode her vorwachse[3]). Er kann im Grenzfalle auch von der Kathode vorwachsen. Diese Hypothese stützen die Bilder der Fig. 5. Schon

[1]) W. O. Schumann, ZS. f. techn. Phys. **11**, 58, 131, 1930.
[2]) J. Slepian, Electrical World **91**, 761, 1928.
[3]) O. Mayr, Arch. f. Elektrot. **26**, 358, 1932.

Dunnington[1]) hat die Raumladungszündung im Feldraum festgestellt und durch das Ähnlichkeitsgesetz $p^{-1/2} \cdot s = \text{const} = 11{,}9$ beschrieben. Bei einem größeren Abstand als $s = 0{,}28$ cm müßte demnach stets Raumladungszündung im Feldraum auftreten. Das ist nicht der Fall. Die hellweißen lanzettförmigen Zündungsgebiete der Teilbilder *ab* in Fig. 5 treten nicht regelmäßig auf. Sie liegen im Kathodenraum, wie Fig. 6 zeigt. Die Teilbilder *efg* der Fig. 5 zeigen den Grenzfall der thermischen Funkenauslösung. Hier zünden gleichzeitig zwei Büschel, ein anodisches und ein kathodisches. Beide wachsen gegeneinander, ihre Überbrückung ist der endgültige Funke. Diese Überbrückung erfolgt auch manchmal über drei bis sieben Einzelbüschel, wobei der endgültige Funke jeweils diskrete Stücke hohen Dissoziationsgrades eines Teilbüschels benutzt. Hierbei drängt sich die Analogie mit der Zackigkeit mancher Entladung und mit

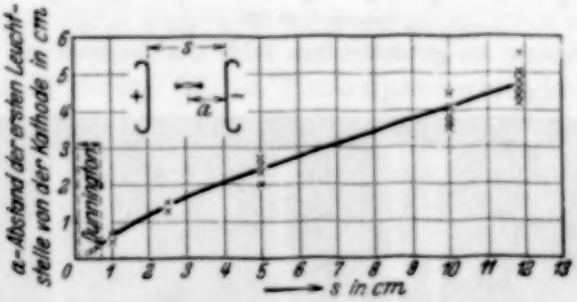


Fig. 6. Lage der Zündungszelle bei Raumladungszündung im gleichförmigen Felde.

dem Perlschnurblitz[2]) auf. Ein in diesem Zusammenhang einer Einordnung nicht völlig gefügiges Phänomen stellt schließlich der Funkenknoten der Teilbilder *cd* der Fig. 5 dar. Hier bleibt lediglich auf die Analogie mit dem ungeklärten Funkennest an Gleitfiguren hinzuweisen, welches unter Umständen als zykloidenförmige[3]) Elektronenbahnen unter dem Funkeneigenfeld zu deuten wäre. Schließlich verbleibt noch darauf hinzuweisen, daß die Querschnitte der Ionenbüschel wesentlich größer sind, als die bisherigen Berechnungen von Elektronenlawinen[4]). Die diesbezüglich oft durchgeführte Analogie scheint also unzulässig.

6. Funkenspannungen und Funkengesetze im ungleichförmigen Felde. Die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten für den Luftdurchbruch im ungleich-

[1]) F. G. Dunnington, l. c.
[2]) Müller-Pouillets Lehrb. d. Phys. IV [5], S. 1454, 1915; M. Toepler, l. c.
[3]) E. Meyer, Ann. d. Phys. **58**, 297, 1913; M. Wehrli, ebenda **69**, 285, 1922.
[4]) M. Toepler, Ann. d. Phys. **53**, 232, 1917; F. Ollendorff, Arch. f. Elektrot. **26**, 193, 1932.

förmigen Felde hat Toepler[1]) angegeben. Rogowski und v. Hippel und Franck[2]) gaben die grundlegende Deutung, welche in der Einleitung skizziert ist. Auf dieser baut sich die Darstellung von Marx[3]), sowie die vorliegende Untersuchung auf.

Die Versuche wurden an einer Anordnung Spitze—Ebene durchgeführt. Die Spitze hatte 30° Spitzenwinkel[4]). Die Ebene war eine Platte von

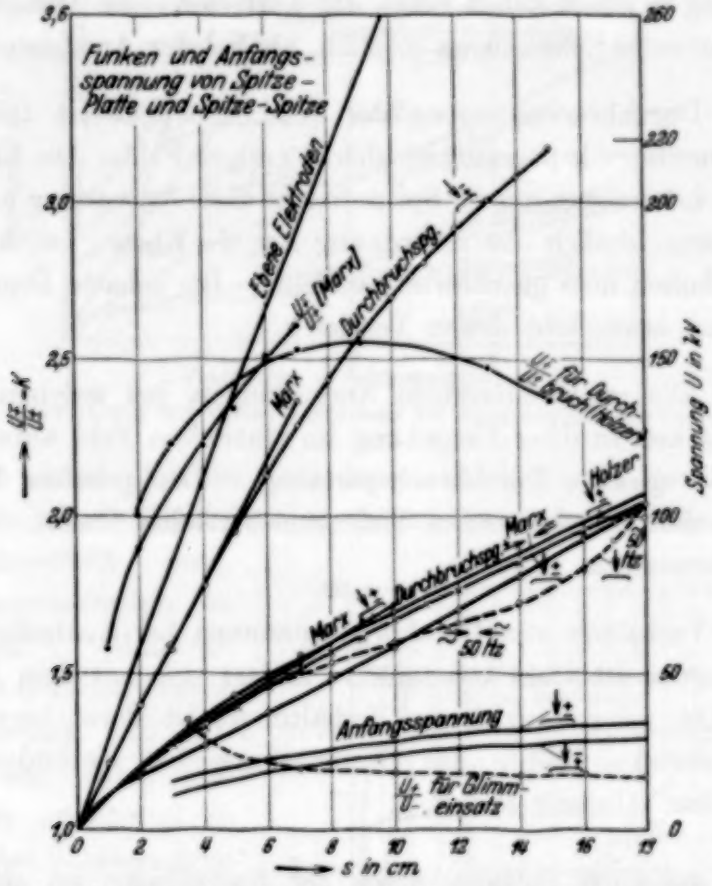


Fig. 7. Funken- und Anfangsspannung im ungleichförmigen Felde.

150 cm Durchmesser und erwies sich nach der Staubprobe[5]) als groß genug. Fig. 7 zeigt die Durchbruchwerte. Daraus lassen sich folgende Gesetzmäßigkeiten ableiten.

---

[1]) M. Toepler, Ann. d. Phys. **2**, 574, 1900; **7**, 477, 1902; **10**, 730, 1903; **18**, 757, 1905; **21**, 193, 1906; Elektrot. ZS. **19**, 191, 1906; **28**, 998, 1907; Ann. d. Phys. **22**, 127, 1907; **29**, 153, 1909; ZS. f. techn. Phys. **3**, 327, 1922.

[2]) W. Rogowski, A. v. Hippel u. J. Frnack, l c.

[3]) E. Marx, Arch. f. Elektrot. **20**, 589, 1928; **24**, 61, 1930; Elektrot. ZS. **51**, 1161, 1930.

[4]) L. Binder, Die Wanderwellenvorgänge auf experimenteller Grundlage, S. 176, 1928.

[5]) A. Kundt, Pogg. Ann. **136**, 612, 1869.

1. Die Anfangsspannung bei positiver Spitze liegt höher als bei negativer Spitze. Das Verhältnis beider Spannungen hat annähernd den gleichen Wert, als das Verhältnis der Spannungen für den Beginn des Fließens eines Spitzenstromes[1]). In beiden Fällen ist das statische Feld annähernd erhalten geblieben. Die Auslösung der Elektronen ist fast ausschließlich Elektronenauslösung an der Kathode. Bei der Spitze als Kathode erfolgt die Auslösung in einem hohen Felde, das Auftreten einer Anregung ist demnach bei kleineren Spannungen möglich, als bei der Anodenspitze.

2. Die Durchbruchspannung der Kathodenspitze ist fast (— 20%) gleich der Durchbruchspannung im gleichförmigen Felde. Die Einschnürung des Ionisationsbereiches um die Spitze macht diese Anordnung in der Durchbruchspannung ähnlich der Anordnung Kugel—Ebene, bei kleinem s/D, also auch ähnlich dem gleichförmigen Felde. Die scharfe Begrenzung des Glimmsaumes ermöglicht diesen Vergleich.

3. Fast alle ungleichförmigen Anordnungen, bei welchen die Anode hohe Feldstärken in ihrer Umgebung im statischen Feld aufweist, haben praktisch die gleiche Durchbruchspannung. Der primäre Einfluß des anodischen, sich vorschiebenden Ionisationsbereiches macht sich hier bestimmend bemerkbar.

4. Das Verhältnis von Durchbruchspannung bei Kathodenspitze und bei Anodenspitze ist nicht konstant, es ändert sich mit dem Elektrodenabstand. Die Inkonstanz dieses Verhältnisses ist darin begründet, daß sich der Ersatzkugelradius des Glimmsaumes bei Kathodenspitze nur wenig mit dem Abstand ändert.

7. *Die statischen Bildungsformen der Entladungen im gleichförmigen Felde.* Die Fig. 8 und 9 zeigen die gesamte Charakteristikfläche der Entladungen. Während die Anodenspitze nach Fig. 8 mit ihren Entladungsformen des Glimmbüschels, des Stielbüschels, der Doppelschicht und des Büschelbandes fast die ganze Charakteristikfläche ausfüllt, beschränkt sich die Entladung der Kathodenspitze auf einen kleinen Teil der Fläche. Letztere Entladung bricht ja, mangels des vorgeschobenen Ionisierungsherdes, unmittelbar aus dem negativen Glimmlicht hervor. Auch hier ist die eingangs gegebene Deutung völlig hinreichend, um das Wesentliche des

---

[1]) J. Precht, Wied. Ann. **49**, 150, 1893; J. Stark u. W. Friedrichs, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **2**, 211, 1923; E. Warburg, Handb. d. Phys. Bd. XIV, S. 149, 1927.

Mechanismus zu deuten. Die Entladung der Anodenspitze kann die Charakteristikfläche nur deshalb stabil ausfüllen, weil sich das anodische Büschel in feldstärkenschwächere Räume hineinschiebt. Bei der Kathodenspitze ist der einmal ausgebildete Ionisierungspfad unstabil, weil er in das hohe Feldstärkengebiet um die Spitze hineingerissen wird.

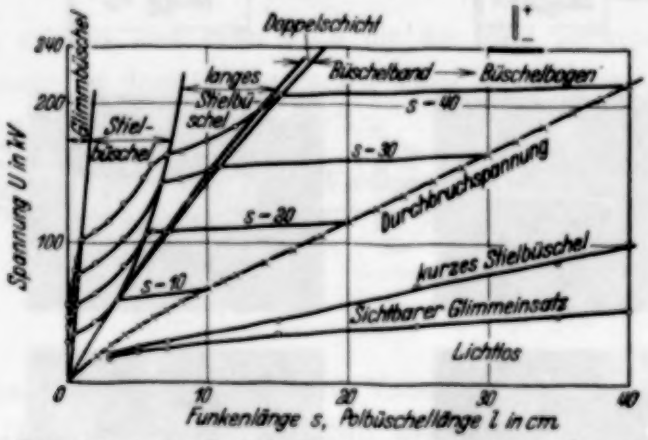


Fig. 8. Entwicklung der Entladungsformen bei Anodenspitze—Kathodenebene.

Optisch stellen sich die Entladungen nach Fig. 10 dar. Die Bilder zeigen, da jeweils Teilbilder ähnlicher prozentueller Beanspruchung übereinandergestellt sind, die Selbstkonzentration des kathodischen Glimmbereiches. Wesentlich dürfte die Tatsache sein, daß Entladungen aus einer Kathodenspitze annähernd in der Mitte des Schlagraumes zackig sind. Funkenentladungen aus einer Anodenspitze sind in der Nähe der Kathode zackig. Bei ersteren sucht das von der Anodenebene emporwachsende positive Ionengebiet nach Durchlaufung eines Gebietes mittlerer Feldstärke etwa in der Mitte des Schlagraumes den Pfad günstiger Ionisationsverhältnisse. Bei

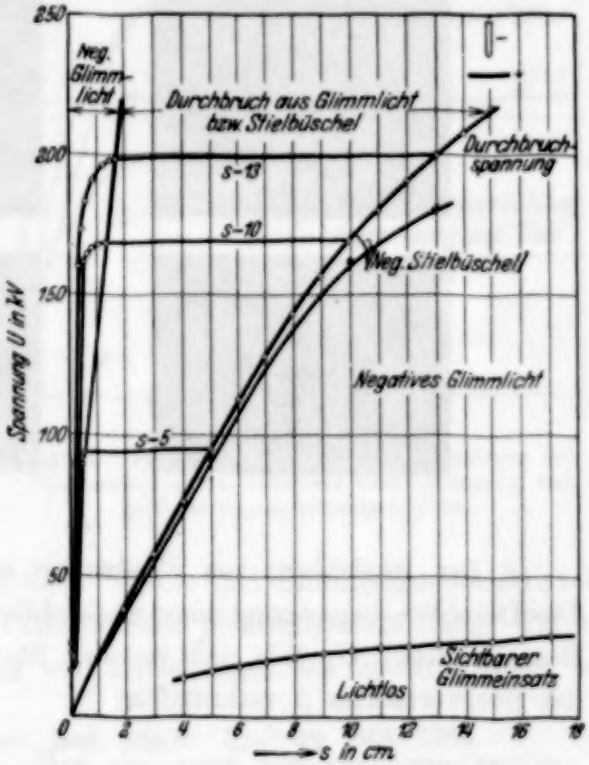


Fig. 9. Entwicklung der Entladungsformen bei Kathodenspitze—Anodenebene.

der Entladung der Anodenspitze liegt dieses Gebiet folgerichtig nahe bei der Kathodenebene.

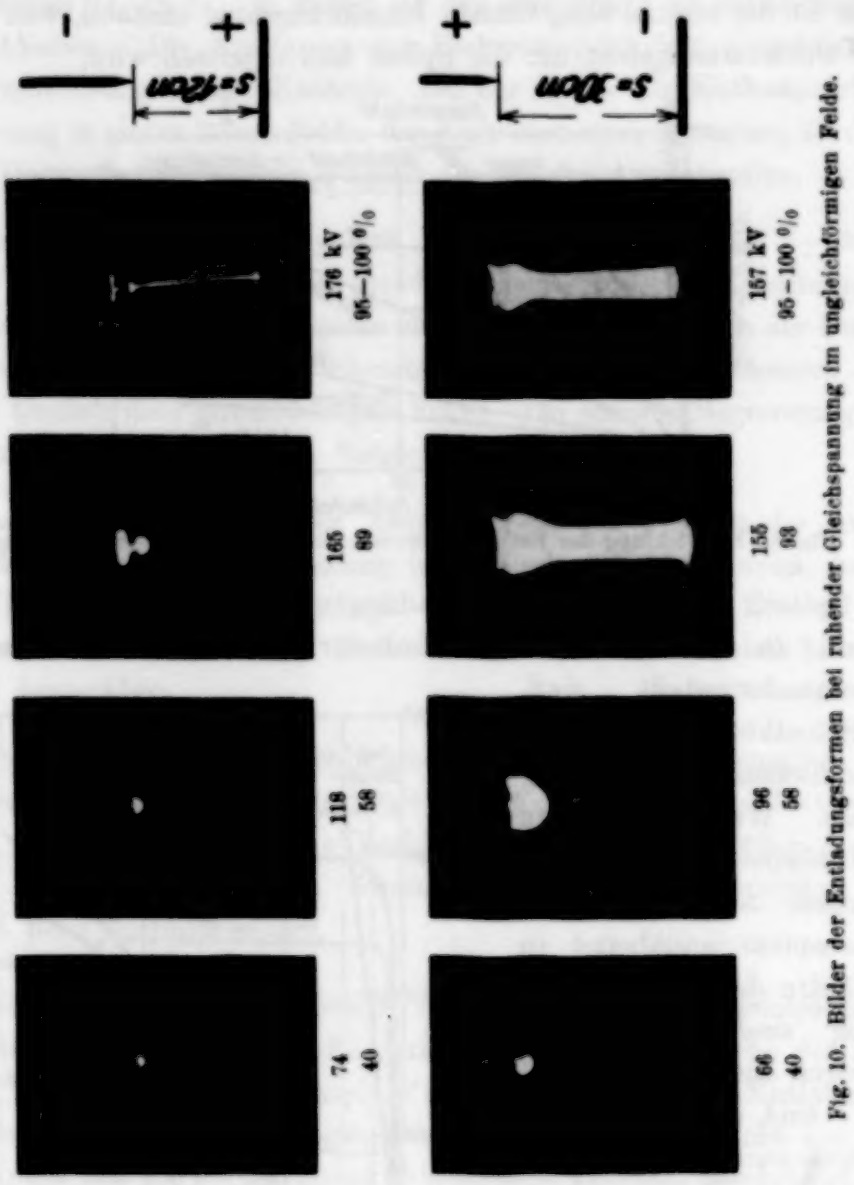


Fig. 10. Bilder der Entladungsformen bei ruhender Gleichspannung im ungleichförmigen Felde.

8. Die Ausbildung von Funken im ungleichförmigen Felde bei Stoß. Die Durchbruchspannung einer ungleichförmigen Anordnung bei statischer Beanspruchung U_0 läßt sich mit der Stoßdurchbruchspannung U_s durch das Stoßverhältnis β verknüpfen:

$$\beta = \frac{U_s}{U_0}.$$

Unter der Annahme, daß die Ionisierungsenergie für eine Elektrodenanordnung konstant sei, läßt sich für Keilwellen die Peeksche[1]) Näherungslösung für das Stoßverhältnis angeben:

$$\beta = \frac{U_s}{U_0} = 1 + \frac{a}{\sqrt{t}}. \tag{4}$$

Messungen zeigten, daß man auch für die hier verwendete Anordnung Spitze—Ebene mit dem Gesetz nach Formel (4) rechnen könne. Die Konstanten ergaben sich nach Tabelle 2.

Tabelle 2. Konstante a des Verzögerungszeitgesetzes nach Peek.

Anodenspitze—Kathodenebene	Kathodenspitze—Anodenebene
1,0—1,1	0,6—0,9

Mit den Mittelwerten von a aus Tabelle 2 ist unter Zuhilfenahme von Gleichung (4) bei bekannter Steilheit die Bestimmung von U_s möglich.

Qualitativ bleiben auch bei Stoßspannungen die Überlegungen von v. Hippel und Franck, sowie von Marx bestehen. Die Geschwindigkeit der positiven Ionen ändert sich mit der Wurzel aus der Feldstärke, sie können also auch hier annähernd als ruhend im Raume angenommen werden. Infolge der Anlagerung der Elektronen an Moleküle werden sich jedoch die positiven Raumladungsverhältnisse derart verändern, daß die polaren Unterschiede stark zurücktreten. Es war bekannt, daß bei Gleitfunken diese Erscheinung auftritt[2]). Größe und Bildungsgeschwindigkeit der Entladungsfiguren wird bei steilem Stoß polaritätsunabhängig. Fig. 11 zeigt die Bildungscharakteristik von Entladungen aus Spitze—Ebene bei

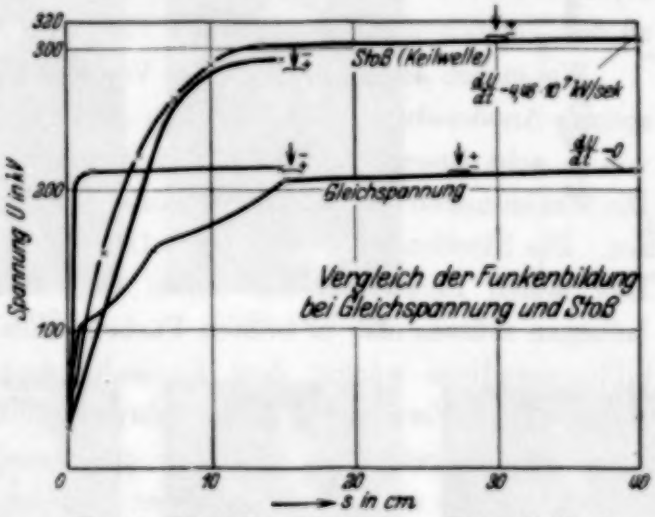


Fig. 11. Darstellung der polaren Unterschiede der Funkenbildung bei ruhender Gleichspannung und Stoß im ungleichförmigen Felde.

[1]) F. W. Peek, Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. **49**, 868, 1930.

[2]) K. Przibram, Wien. Ber. **116**, 557, 1907; **129**, 151, 1920; Handb. d. Phys. Bd. XIV, S. 403, 1927; M. Toepler, Arch. f. Elektrot. **10**, 180, 1921.

Gleichspannung und Stoß. Die Charakteristiken nähern sich bei Stoß in auffälliger Weise. Da die erste Ableitung der Kurven die Bildungsgeschwindigkeit ergibt, sieht man, daß auch die Bildungsgeschwindigkeit bei polaritätsverschiedenen Entladungen fast identisch geworden ist. Diese Erscheinung steht auch in Einklang mit der Tatsache, daß das Stoßverhältnis von raumladungsbeschwerten Entladungen bei zunehmender Spannungssteilheit seine polaren Unterschiede verliert[1]).

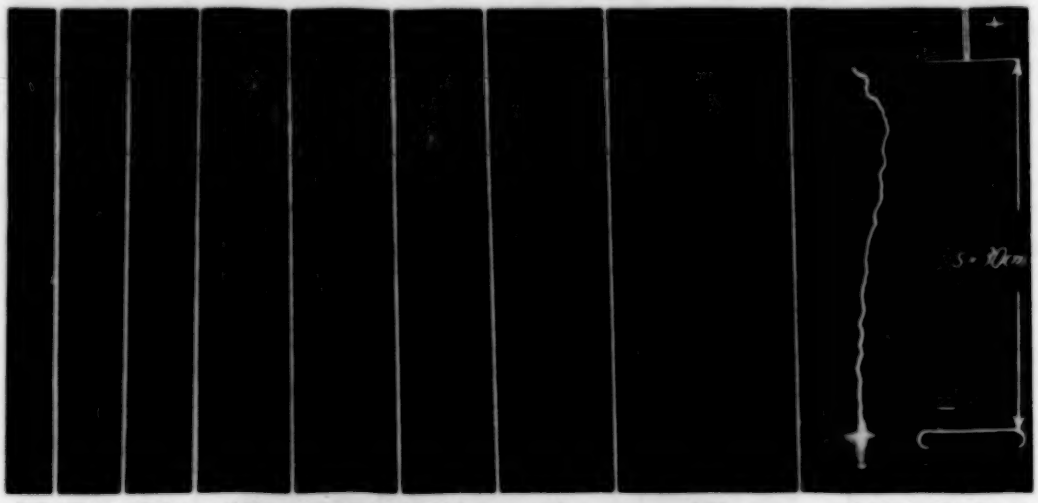
9. Die Bildungsformen von Funken im ungleichförmigen Felde. Die Fig. 12 zeigt die Ausbildungsstadien eines von der Anode ausgehenden Stoßfunkens im ungleichförmigen Felde. Die Entladungen sind positive Kanäle mit seitlichen Ästen. Diese Kanäle sind die sich vorschiebenden Gebiete starker Ionenkonzentration. Die Kanäle sind durch einzelne Elektronen entstanden, sie müssen also scharf auslaufen. Wesentlich ist bei der Entladung der Anodenspitze, daß der zum Durchbruch führende Funkenkanal vom Beginn der Ausbildung eindeutig vorhanden ist und sich gegen die Kathodenebene vorschiebt. Der Funke ist deshalb in seinen Ausbildungsstadien und damit auch in seiner Funkenspannung gut reproduzierbar. Eine anodische Lichterscheinung wurde, im Gegensatz zu den Versuchen mit tangentialer Platte im Feldraum, nicht beobachtet.

Wesentlich anders verläuft der Vorgang bei der Anordnung Kathodenspitze—Anodenebene (Fig. 13). Die Bilder sind Überlagerungsaufnahmen von je acht Spannungsstößen, mit Ausnahme der beiden letzten Bilder. Die Entladungen der Kathode laufen in breite fächerförmige Streifen aus. Die Streifen nehmen in ihrer Lichtintensität gegen das Ende zu ab. Hier laufen Elektronen aus einem Ionisierungsgebiet heraus, die Entladungen müssen also in breiten Fächern enden. In einem späteren Ausbildungsstadium wächst dem Kathodenbüschel ein anodisches Gebilde entgegen. Die Vereinigung beider führt zum Funken. Für diesen sind auch in seinem ausgebildeten Stadium gegeneinander wachsende Seitenäste typisch, welche auch noch nach der Bildung des Hauptkanals zu einem Nebenkanal führen können.

Während also bisher die beobachteten Erscheinungen die theoretischen Vorstellungen bestätigen, kommt hier ein neuer Vorgang hinzu. Bestehen bleibt die Doppelionisierungsschicht an der Kathode, welche relativ kleine Büschel entstehen läßt. Nunmehr wird aber der vor der Anode liegende Gasraum zu einem zweiten Ionisierungsherd. Es wachsen dem kathodischen Gebilde anodische Kanäle entgegen. Bekannt war, daß an der Anode

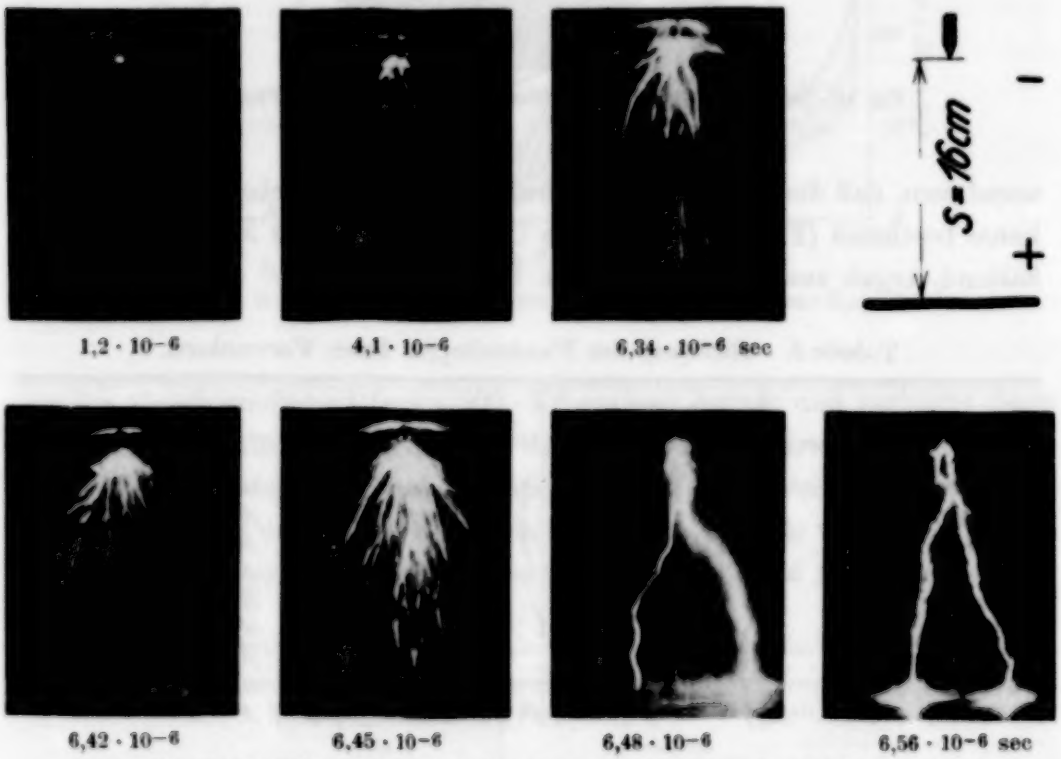
[1]) S. Franck, Meßentladungsstrecken. Berlin 1931.

geringe Feldstärkenerhöhungen auftreten können. Daß diese einen zur Stoßionisierung genügend hohen Wert erreichen können, scheint damit



2,8 3,42 3,51 3,89 3,91 4,1 4,2 5,31 5,40 t in 10^{-6} sec

Fig. 12. Funkenbildung bei Anodenspitze—Kathodenebene, bei Spannungsstoß.



$1{,}2 \cdot 10^{-6}$ $4{,}1 \cdot 10^{-6}$ $6{,}34 \cdot 10^{-6}$ sec

$6{,}42 \cdot 10^{-6}$ $6{,}45 \cdot 10^{-6}$ $6{,}48 \cdot 10^{-6}$ $6{,}56 \cdot 10^{-6}$ sec

Fig. 13. Funkenbildung bei Kathodenspitze—Anodenebene, bei Spannungsstoß.

erwiesen. Damit aber gewinnt eine besondere Entladungsform des Blitzes, der zusammenschießende Doppelblitz, eine neue Deutung.

10. Die Richtung des Vorwachsens. Die Richtung des Vorwachsens eines Funkens ist nicht eindeutig geklärt. Um zu den photographischen Aufnahmen noch eine Ergänzungsmethode heranzuziehen, wurde der Einschußkanal von Funken in Pappe untersucht. Man kann hypothetisch

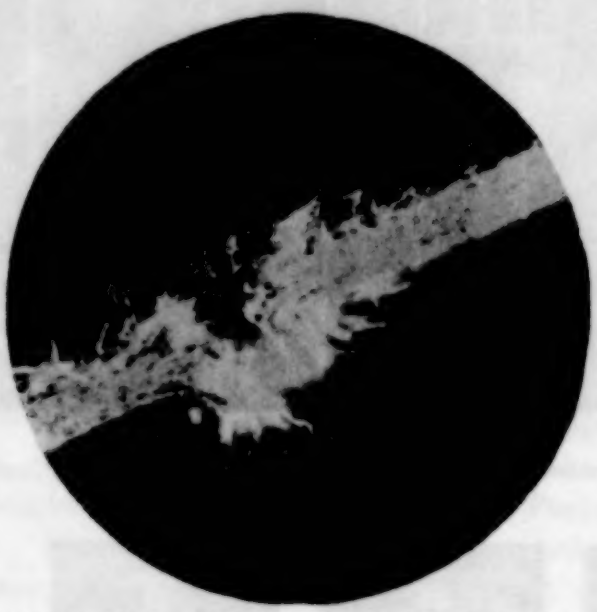


Fig. 14. Durchschlagkanal eines Stoßfunkens durch eine Pappscheibe.

annehmen, daß die Funkenkopfschallwelle des Ionenbüschels den Einschußkanal bestimmt (Fig. 14). Die große Unsicherheit dieser Methode im Auge haltend, ergab zusätzlich auch diese Untersuchung, daß der Funke meist

Tabelle 3. Richtung des Funkenkopfes beim Vorwachsen.

Autor	Feldform	Methode	Richtung
v. Hámos[1]	gleichförmig	Photographie	$A-K$
Rogowski[2]	gleichförmig	Photographie	$A-K$
Holzer	gleichförmig	Photographie	$A-K$, selten $K-A$
Holzer	gleichförmig	Durchschlagsspur	$A-K$
Dunnington[3]	gleichförmig	Photographie	$K-A$
Roser[4]	ungleichförmig	Hüpffunke	$K-A$
Rosenlöcher[5]	ungleichförmig	Photographie	$A-K$
Holzer	ungleichförmig	Photographie	$A-K$
Holzer	ungleichförmig	Durchschlagsspur	$A-K$

[1]) L. v. Hámos, l. c.
[2]) W. Rogowski u. R. Tamm, Arch. f. Elektrot. **20**, 625, 1928.
[3]) F. G. Dunnington, l. c.
[4]) H. Roser, l. c.
[5]) P. Rosenlöcher, l. c.

von der Anode her vorwachse. Tabelle 3 zeigt eine Zusammenstellung der diesbezüglichen Erfahrungen.

11. Numerische Angaben über Kopfgeschwindigkeiten im ungleichförmigen Felde. Die Bestimmung der Kopfgeschwindigkeit ist aus dem Zeit—Wegdiagramm eines Funkens möglich. Die Angaben können nur untere Grenzwerte darstellen, es können also im letzten Bildungsstadium wesentlich höhere Werte vorkommen.

Fig. 15 zeigt das Zeit—Wegdiagramm von Funken aus einer Anodenspitze. Das Büschel bricht, wie dies von Gleitfunken bekannt ist, mit

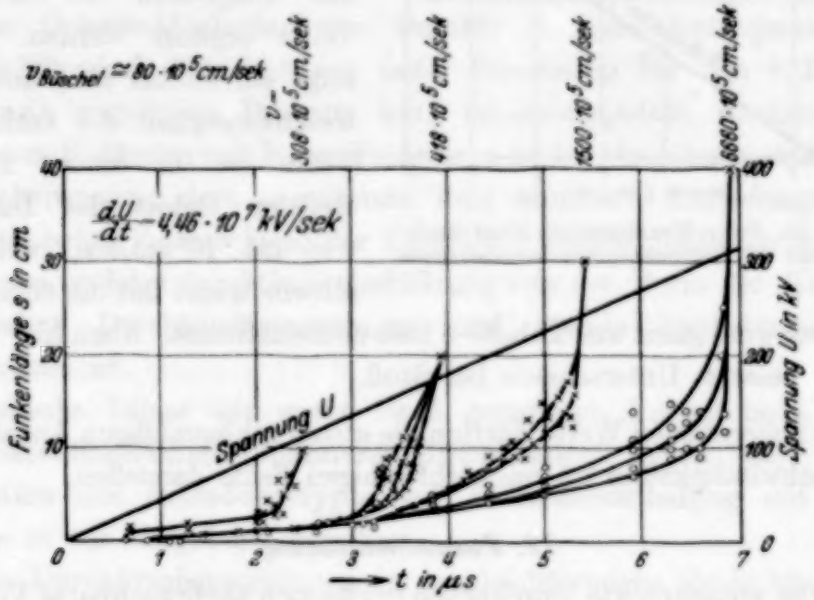


Fig. 15. Zeit—Wegdiagramm eines Stoßfunkens bei Anodenspitze—Kathodenebene.

großer Geschwindigkeit (etwa $500 \cdot 10^5$ cm/sec) hervor und verbleibt dann auf der ziemlich konstanten Büschelbildungsgeschwindigkeit (etwa $80 \cdot 10^5$ cm/sec) bis zur Büschelgrenzspannung. Die Geschwindigkeit steigt dann schnell an und nähert sich dem mit dieser Methode meßbaren unteren Grenzwert. Diese unteren Grenzwerte sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Funkenkopfgeschwindigkeiten bei Anodenspitze—Kathodenebene.

Elektrodenabstand s cm	Funkenkopfgeschwindigkeit v cm/sec
10	$308 \cdot 10^5$
20	418
30	1500
40	6600

Das Ansteigen der Kopfgeschwindigkeit mit dem Elektrodenabstand wurde bereits im gleichförmigen Felde beobachtet. Es besteht die Möglichkeit, daß die mit wachsendem Elektrodenabstand erhöhte Meßgenauigkeit den Anstieg überbetonend vortäuscht.

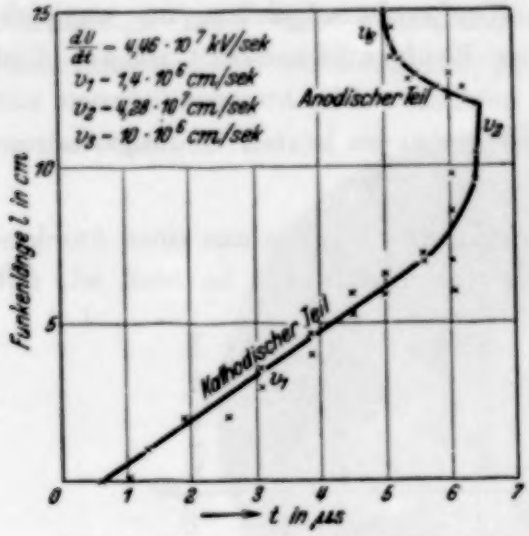


Fig. 16. Zeit—Wegdiagramm eines Stoßfunkens bei Kathodenspitze—Anodenebene.

Die Ausbildung eines Funkens aus der Kathodenspitze muß in ihrem Zeit—Wegdiagramm durch das Diagramm des anodischen Teiles ergänzt werden. Fig. 16 zeigt ein solches Diagramm. Die Geschwindigkeit des kathodischen Teiles ist in diesem Falle im steilsten Gebiet des Diagramms $v = 424 \cdot 10^5$ cm/sec, welche Geschwindigkeit mit der entsprechenden Geschwindigkeit aus Tabelle 4 fast übereinstimmt. Auch hier verlieren sich die polaren Unterschiede bei Stoß.

Die angegebenen Werte dürften die ersten zahlenmäßigen Angaben über Kopfgeschwindigkeiten im ungleichförmigen Felde darstellen.

12. Zusammenfassung.

1. Der unterdrückte Durchbruch erwies sich als brauchbares Verfahren, Untersuchungen über die zeitliche Ausbildung von Funken auszuführen. Der elektrische Vorgang an der zu untersuchenden Funkenstrecke wird durch eine parallel zu dieser gelegte Abschneidefunkenstrecke vor der endgültigen Ausbildung des zu untersuchenden Funkens abgeschnitten. Die Zeiten werden mittels eines Kathodenstrahloszillographen bestimmt.

2. Die Ausbildung des Funkens im gleichförmigen Felde konnte durch Anwendung einer Quarzoptik untersucht werden. Die Teilbilder der Bildungsstadien zeigen die Bildung eines keulenförmigen von der Anode ausgehenden Büschels, welches als erstes Funkenbildungsstadium bezeichnet wird. Auf dieses folgt ein wahrscheinlich durch die Temperaturionisation bedingtes Ausbildungsstadium, welches einen Funken von fast konstantem Querschnitt über den Schlagraum auf die Kathode zu vorwachsend zeigt.

3. Die numerischen Werte der Kopfgeschwindigkeit im gleichförmigen Felde sind in dem Maße abstandsabhängig, daß die Kopfgeschwindigkeit

bei zunehmendem Abstand ebenfalls zunimmt. Man kann in großen Abstandsbereichen praktisch von einer konstanten Zusammenbruchzeit sprechen. Eine Abschätzung mit Hilfe des Töplerschen Funkengesetzes gibt gute Übereinstimmung mit den Meßwerten.

4. Die unter Nr. 2 dargelegten Ausbildungsstadien müssen nicht in Folge auftreten. Der Funke kann auch *im Feldraum selbst* durch eine Raumladungszelle gezündet werden. Auch gegeneinander wachsende Büschel können beobachtet werden. Diese sind für die Funkenbildung in ihren Teilstrecken hoher Ionisation ein günstiger Weg, die Entladung wird eckig und ein Vergleich mit dem Perlschnurblitz scheint möglich.

5. Die Gesetzmäßigkeiten von Durchbruch- und Anfangsspannung im ungleichförmigen Felde können unter Benutzung der von v. Hippel und Franck gegebenen Deutung kurz zusammengefaßt werden: Entladungen aus Kathoden mit hoher Feldstärke in der Umgebung sind in der Durchbruchspannung dem homogenen Feld ähnlich. Entladungen aus Anoden mit hoher Feldstärke in der Umgebung sind ein einheitlicher Entladungstypus, welcher (praktisch unabhängig von der Form der Kathode) durch niedere Durchbruchspannungen und stabile Entladungsformen gekennzeichnet ist.

6. Optische Bilder der unter Nr. 5 genannten Entladungen, sowie die Charakterikenflächen (Spannung–Büschellänge) zeigen die Selbstkonzentration des Entladungstypus bei Kathodenentladung mit hoher Feldstärke in der Umgebung derselben.

7. Die Durchbruchspannungen im ungleichförmigen Felde können in guter Annäherung durch das Peeksche Verzögerungsgesetz beschrieben werden. Die Hypothese einer von der Schlagweite fast unabhängigen Ionisierungsenergie für den Durchbruch wird damit erhärtet. Eine Diskussion der Einflüsse von zunehmender Spannungssteilheit auf den Durchbruchsmechanismus zeigt, daß die Grundgesetzmäßigkeiten erhalten bleiben, lediglich die polaren Unterschiede verwischen sich.

8. Die optisch festgehaltenen Bildungsstadien zeigen bei der Entladung aus einer Anodenspitze Stielbüschelcharakter mit scharfer Spitze. Entladung aus einer Kathodenspitze zeigt Fächerbüschelcharakter mit breitem Ende. Bei letzterer Entladung taucht ein anodisches Büschel auf, welches dem kathodischen entgegenwächst. Die Vereinigung beider ist die Einleitung des Durchbruchs.

9. Eine Diskussion der Erfahrungen über die Richtung des Vorwachsvorganges zeigt, daß der Funke in den meisten Fällen von der Anode auf die Kathode zu vorwächst.

10. Die Geschwindigkeitsverhältnisse im ungleichförmigen Felde werden durch ein Zeit—Wegdiagramm überblickbar. Drei Ausbildungsstadien und damit drei typische Kopfgeschwindigkeiten werden nachgewiesen: Die erste Büschelaufbaugeschwindigkeit, die Büschelbildungsgeschwindigkeit und die eigentliche Funkengeschwindigkeit. Die Werte der letzteren sind, wie unter Nr. 3 beschrieben, abstandsabhängig. Auch hier läßt sich das Schwinden polarer Unterschiede bei großer Spannungssteilheit nachweisen.

Zum Schluß danke ich dem Vorstand des Hochspannungsinstituts, Herrn Professor A. Matthias, für die Unterstützungen bei der Durchführung der Arbeit. Die Studiengesellschaft für Höchstspannungsanlagen unterstützte gleichfalls die Arbeiten. Kritischen Rat erhielt ich auch besonders von den Herren A. v. Hippel, Göttingen, und C. Stoerk, Holenbrunn. Ihnen allen sei auf das herzlichste gedankt.

Das anomale Verhalten der magnetischen Permeabilität des Eisens in hochfrequenten Feldern.

Von **G. R. Wait** in Washington.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 18. April 1932.)

Die Herren Malov und Arkadiew haben kürzlich die Ansicht vertreten, daß die Resultate, die ich im Jahre 1927 nach der heterodynen Schwebungsmethode erhalten habe, eine systematische Abnahme der Permeabilität mit abnehmender Frequenz zeigten. Das ist angesichts meines experimentellen Materials nicht gerechtfertigt. Die Hauptfolgerung meiner damaligen Arbeit, daß sich keine Anomalie im Verhalten der Permeabilität des Eisens zwischen 3,500 und 2,50 · 10^6 Hertz findet, wird durch die Diskussion von Malov und Arkadiew nicht berührt. Neues Material, das mit der Resonanzmethode erhalten wurde, wird hier zum erstenmal veröffentlicht. Es betrifft die Veränderung der Permeabilität mit der Frequenz und den Einfluß von Wirbelströmen. Wirbelstromeffekte können bei dieser Methode große scheinbare Änderungen der Permeabilität mit der Frequenz vortäuschen.

In vor kurzem in der Zeitschrift für Physik erschienenen Arbeiten haben N. N. Malov[1]) und W. Arkadiew[2]) die Frage nach dem Verhalten der magnetischen Permeabilität von Nickel und Eisen in hochfrequenten Wechselfeldern gestellt. Malov berichtet, daß nach seinen neuesten Untersuchungen die Permeabilität des Eisens sich anomal verhält, dagegen nicht die des Nickels.

Strutt[3]) ist der Überzeugung, daß das scheinbar anomale Verhalten der Permeabilitäten von Nickel und Eisen, wie sie Malov und andere Mitarbeiter von Arkadiew gefunden haben, Meßfehlern zugeschrieben werden können. Als Beweis gegen die Berechtigung einer solchen Behauptung geht Malov auf die Ergebnisse zurück, die ich 1927 veröffentlicht habe[4]), und verwahrt sich dagegen, daß diese Angelegenheit schon als entschieden anzusehen wäre. Er sagt, daß meine Resultate nach Anbringen einer Korrektion wegen der Wirkung von Wirbelströmen eine Zunahme der Permeabilität um etwa 250% bei einer Steigerung der Frequenz von 2,630 · 10^6 auf 3,580 · 10^6 Hertz ergeben. Dies widerspräche den Struttschen sowohl wie seinen eigenen Ergebnissen.

Arkadiew bezieht sich auf dieselben Zahlen und weist auf die scheinbare Abnahme der Permeabilität mit abnehmender Frequenz hin.

---

[1]) N. N. Malov, ZS. f. Phys. **74**, 431—432, 1932.
[2]) W. Arkadiew, ebenda S. 416—417.
[3]) M. J. O. Strutt, ebenda **72**, 557—558, 1931.
[4]) G. R. Wait, Phys. Rev. **29**, 566—578, 1927.

Seine theoretischen Ergebnisse lassen eine derart starke Abnahme nicht zu, und er gelangt daher zu der Annahme, daß meine experimentellen Ergebnisse als unsicher anzusprechen sind.

Es sei betont, daß die von mir im Department of Terrestrial Magnetism of the Carnegie Institution of Washington ausgeführte Untersuchung in der Hauptsache als Kontrolle des scheinbar anomalen Verhaltens der Permeabilität von Eisen speziell in der Nähe von $3{,}000 \cdot 10^6$ Hertz unternommen war, das die Mitarbeiter von Arkadiew dort gefunden hatten. Fig. 1, die die Fig. 6 der Originalarbeit wiedergibt, zeigt den Verlauf der Permeabilität des Eisens in diesem Frequenzbereich. Ich habe keinen Versuch gemacht, meine Ergebnisse am Eisen auf absolute Werte der Permeabilität zu reduzieren, da sich experimentell ergeben hatte, daß die notwendigen Korrektionen zu kompliziert und auch zu ungewiß waren. Die Ergebnisse zeigten nun, womit praktisch auch alle Ergebnisse späterer Arbeiten übereinstimmen, daß bei $3{,}000 \cdot 10^6$ Hertz keine Anomalie der Permeabilität des Eisens existiert. Eine ganz andere Frage ist es, ob die Permeabilität des Eisens eine mehr oder minder allmähliche Zu- oder Abnahme mit einer Frequenzverminderung aufweist. Meine Versuche waren nicht dazu bestimmt, diese Frage zu beantworten. Im Gegenteil wurde schon in der oben zitierten Arbeit (vgl. Fig. 4, S. 571) gezeigt, daß man beim Ziehen von Schlüssen auf den Absolutwert der Permeabilität sehr vorsichtig sein muß. Wir bringen dasselbe Material noch einmal als Fig. 2 dieser Arbeit, um die Beziehung auf die verschiedenen erwähnten Punkte zu erleichtern. Zusätzliches Material über denselben Gegenstand, das sich auf die Frage der Wirkung der Wirbelströme bezieht, bringt Fig. 3 unter Verwendung noch nicht veröffentlichter Versuchsergebnisse.

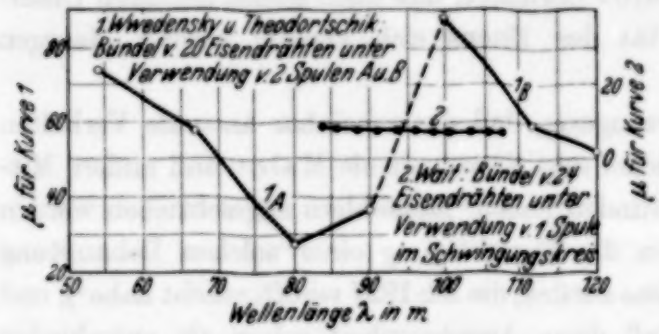


Fig. 1.
Vergleich der Ergebnisse an Eisendrähten von Wwedensky und Theodortschik und von Wait.

Aus Fig. 2 geht hervor, daß die Neigung der Größe $\Delta C/(C_0 + K_n)$ bei den verschiedenen Wellenlängen kaum, wenn überhaupt, davon abhängt, ob das untersuchte Material aus einem Bündel von Eisendrähten besteht oder aus Eisenpulver, das in Isolierwachs eingebettet ist. Anderer-

seits hat der Resonanzkreis einen großen Einfluß auf den Verlauf von $\Delta C/(C_0 + K_n)$, wie aus dem Vergleich der Kurve 3 mit den übrigen Kurven der Fig. 2 hervorgeht. Daraus geht klar hervor, daß es ganz falsch ist, von einer 250%igen Änderung der Permeabilität mit der Frequenz als dem Ergebnis meiner Untersuchung zu sprechen. In Wirklichkeit zeigen die Ergebnisse, daß man nicht sagen kann, die Permeabilität erleide eine Abnahme mit der Frequenzverminderung des Wechselfeldes. Es erscheint dagegen angebracht zu betonen, daß, wie die verschiedenen Kurven der Figur zeigen, reelle Differenzen der Absolutwerte existieren, die von den verschiedenen Bedingungen im Resonanzkreis herrühren. Das bedeutet, daß dieser Faktor bei jedem Versuch, Absolutwerte der Permeabilität zu erhalten, berücksichtigt werden muß. Das ist beim pulverförmigen Magnetit geschehen, wofür Fig. 5 der zitierten Arbeit die Ergebnisse darstellt. Obgleich es nicht zulässig ist zu sagen, daß ich beim Eisen eine Permeabilitätsabnahme bei einer Verminderung der Frequenz erhalten habe, genügen die Daten dem Zweck, für den sie gedacht waren, nämlich der Prüfung des angeblich anomalen Verhaltens der Permeabilität von Eisen in dem untersuchten Frequenzbereich. Sie zeigten zum erstenmal, daß es in diesem Gebiet keine Anomalie gibt, wie Arkadiew und seine Mitarbeiter sie postuliert hatten.

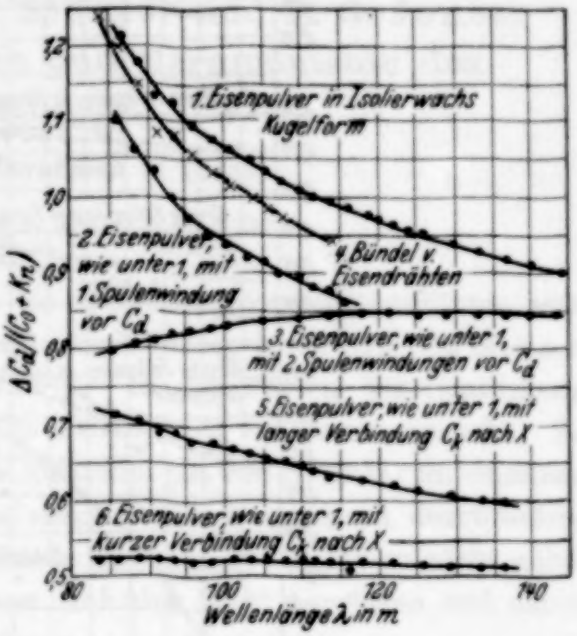


Fig. 2.
Versuche an Eisenpulver und Eisendrähten, die scheinbare Unregelmäßigkeiten zeigen, die auf die speziellen Anordnungen im Schwingungskreis zurückzuführen sind.

Ergebnisse, die mit einer Resonanzmethode erhalten sind (vgl. S. 569 meiner ursprünglichen Arbeit), werden zum erstenmal in Fig. 3 veröffentlicht. Wie aus dieser Figur hervorgeht, wurden Messungen bei zwei verschiedenen Feldstärken und an Eisenproben ausgeführt, die als Drähte, grobe Feilspäne und in Pulverform vorlagen, alle in ein Glasrohr gepackt, wie auch an Eisenproben, die als grobe oder feine Feilspäne in Isolierwachs eingebettet waren.

Die in Fig. 3 dargestellten Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Wirbelströme sehr ausgesprochene Wirkung haben, in dem Sinne, daß die positive Neigung der Kurven verstärkt wird; bei kleinem Einfluß der Wirbelströme werden die Kurven praktisch horizontal (wie z. B. im Falle des Eisenpulvers). Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate stehen in deutlichem Gegensatz zu denen, die mit der Schwebungsmethode erhalten

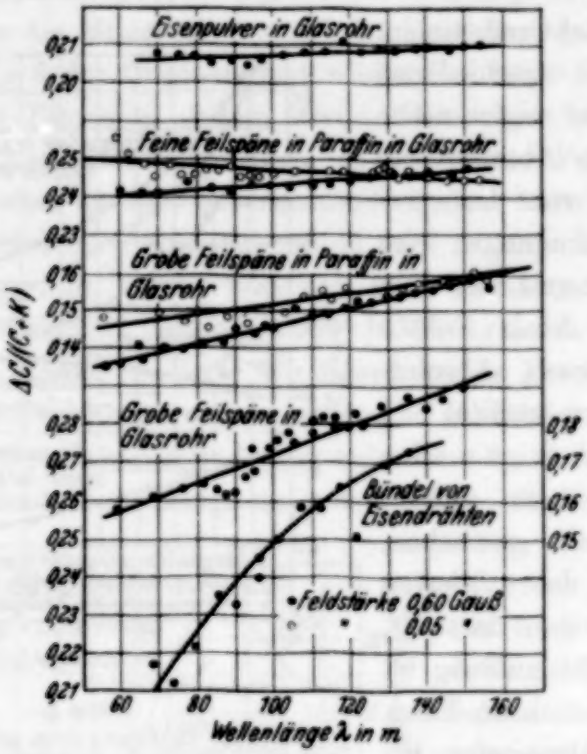


Fig. 3.
Versuche an Eisendraht, groben und feinen Eisenfeilspänen und an Eisenpulver mit der Resonanzmethode.

wurden und in Fig. 2 wiedergegeben sind; dort werden die großen Neigungen durch und Anordnung des Kreises hervorgebracht. All dieses mahnt zu großer Vorsicht bei dem Versuch, die gemessenen Größen auf Absolutwerte der Permeabilität zu reduzieren und die systematische Änderung der Permeabilität bei einer Frequenzänderung zu ermitteln.

Washington, D. C., U. S. A., Departement of Terrestrial Magnetism, Carnegie Institution of Washington, 17. März 1932.

Bemerkung zu der Arbeit von H. Schüler und E. G. Jones: Hyperfeinstrukturen und Kernmomente des Quecksilbers. II.[1])

Von **K. Murakawa** in Tokio.

(Eingegangen am 6. Juni 1932.)

In sechs Arbeiten habe ich die Quecksilberhyperfeinstrukturen analysiert[2]). Schüler und seine Mitarbeiter haben auch vier Arbeiten über den gleichen Gegenstand veröffentlicht[3]). In der vierten Veröffentlichung haben Schüler und Jones meine Arbeiten zu kritisieren versucht. Es ist nicht das Ziel dieser Notiz, die Ausstellungen von Schüler im einzelnen zu berichtigen. Es sei hier nur auf einige Punkte hingewiesen, durch welche auch solche Leser, welche die Quecksilberspektrumstrukturen nicht selbst behandelt haben, die Arbeiten von Schüler leicht beurteilen und damit das Mißverständnis beseitigen können.

1. Schüler behauptet, daß bei der grünen Linie λ 5461 die Komponente $^5/_2 \to {}^7/_2$ ($I = {}^3/_2$) auf die zweite Mittellinie fällt. Daraus ergibt sich die unzutreffende Behauptung, daß die erste Mittellinie eine überflüssige Intensität zeigt. Das ist durch meine Strukturanalyse[4]) widerlegt.

2. Damit im Zusammenhang steht die Aufspaltung $6\,{}^3P_2$ ($I = {}^3/_2$) 880 statt 851.

3. Bei der Linie λ 3341 gibt Schüler ein Resultat, welches der Wirklichkeit nicht entspricht.

---

[1]) H. Schüler u. E. G. Jones, ZS. f. Phys. **74**, 631, 1932.

[2]) K. Murakawa, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo, Nr. 326, 1931; ZS. f. Phys. **73**, 366, 1931; Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Nr. 331, 1931; Nr. 346, 357, 366, 1932.

[3]) H. Schüler u. J. E. Keyston, Die Naturwissensch. **31**, 676, 1931; ZS. f. Phys. **72**, 423, 1931; H. Schüler, Die Naturwissensch. **47**, 950, 1931; H. Schüler u. E. G. Jones, ZS. f. Phys. **74**, 631, 1932.

[4]) K. Murakawa, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Nr. 366, 1932.

Tabelle 1.

λ 3341 ($6\,^3P_2 - 8\,^3S_1$); Hg_{201} ($I = 3/2$).

Komponente	Schüler [1]	Murakawa [2]	Komponente	Schüler	Murakawa
$5/2 \to 3/2$	− 693	− 724	$3/2 \to 3/2$	− 45	− 83
$5/2 \to 5/2$	− 398	− 432	$3/2 \to 5/2$	**+ 250**	+ 209
$5/2 \to 7/2$	**0**	− 50	$1/2 \to 1/2$	+ 157	+ 127
$3/2 \to 1/2$	− 230	− 264	$1/2 \to 3/2$	**+ 343**	+ 300

4. Bei der Linie λ 3654 ($6\,^3P_2 - 6\,^3D_2$) beobachtet Schüler nicht die Komponenten bei − 660 und − 739[3]) jede mit der Intensität 0,68. Er beobachtet dagegen die Komponente bei − 845 auch mit der Intensität 0,68. Diese Tatsache steht mit seiner Behauptung in Widerspruch, daß seine Lichtquelle immer die theoretische Intensität gibt.

---

[1]) H. Schüler u. E. G. Jones, ZS. f. Phys. **74**, 631, 1932.
[2]) K. Murakawa, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Nr. 366, 1932.
[3]) Zahlen hier nach H. Schüler u. E. G. Jones (ZS. f. Phys. **74**, 631, 1932).

Erwiderung auf die vorstehende Bemerkung Herrn Murakawas.

Von **H. Schüler** und **E. G. Jones** in Potsdam.

(Eingegangen am 30. Juni 1932.)

Wir haben in dieser Zeitschrift[1]) an den Veröffentlichungen Murakawas über die Hg-Hyperfeinstrukturen Kritik geübt[2]). Seine eben erfolgte Veröffentlichung[3]) beweist, daß diese Kritik gerechtfertigt war, denn er hat daraufhin seine Resultate stillschweigend in unserem Sinne abgeändert.

Der vorstehende Versuch Murakawas, nun seinerseits einige Punkte unserer Resultate in Frage zu stellen, ist leicht zu widerlegen. Wir vergleichen dazu im folgenden unsere Aussagen mit der vorangehenden Darstellung Murakawas.

Zu 1.

Murakawa.	*Verfasser.*
„Schüler behauptet, daß bei der grünen Linie λ 5461 die Komponente[4]) $^5/_2 \to {}^7/_2$ ($I = {}^3/_2$) auf die zweite Mittellinie fällt."	L. c. S. 641: — „Aus λ 3654 folgt ...; c sollte nach — 75 fallen, d. h. es muß, unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen, noch offen bleiben, ob sie nach I (— 93) oder II (— 64) gehört. Die wahrscheinlichere Lage ist jedoch II. Jedenfalls sollen beide Deutungen für die weitere Diskussion im Auge behalten werden."

Zu 2.

Da diese Bemerkung Murakawas mit (1) identisch ist [denn durch den Übergang $^5/_2 \to {}^7/_2$ wird ja die $6\,{}^3P_2$ ($I = {}^3/_2$)-Aufspaltung bestimmt], erübrigt sich eine Antwort.

Zu 3.

Die Betrachtung der von Murakawa gegebenen Tabelle 1 zeigt (was Murakawa eigentlich hätte bemerken müssen), daß zwischen seinen und unseren Werten vollkommene Übereinstimmung besteht, bis auf eine konstante Verschiebung von etwa 40 Einheiten. Diese Verschiebung ist

---

[1]) H. Schüler u. E. G. Jones, ZS. f. Phys. **74**, 644, 1932.

[2]) Auch von anderer Seite sind die Hyperfeinstrukturveröffentlichungen Murakawas kritisiert worden. Vgl. H. Kopfermann, ZS. f. Phys. **75**, 371, Anm. 1, 1932 (Pb I).

[3]) K. Murakawa, Sci. Papers, Tokyo 1932, S. 366.

[4]) Nach unserer Bezeichnungsweise heißt diese Komponente c.

notwendig, um die theoretisch berechneten mit den experimentell von Nagaoka beobachteten Werten zur Deckung zu bringen. *Unter der Voraussetzung, daß die Messungen Nagaokas zuverlässig sind*, haben wir diese Differenz als eine Schwerpunktsverschiebung gedeutet und in dem mitgeteilten Strukturbild und in der Tabelle 2 entsprechend berücksichtigt. L. c. S. 639: — „Die so berechneten Strukturbilder zeigen noch kleine systematische Abweichungen. Wenn man nun diese als die zu erwartenden Schwerpunktsverschiebungen deutet, so ergeben sich die Bilder, die hier mitgeteilt sind."

Zu 4.

Murakawa.	*Verfasser.*
„Bei der Linie λ 3654 beobachtet Schüler nicht die Komponenten bei — 660 und — 739 jede mit der Intensität 0,68. Er beobachtet dagegen die Komponente bei — 845 auch mit der Intensität 0,68[1])."	L. c. S. 636: — „Unsere Messungen stimmen mit denen Nagaokas gut überein, bis auf die nach Rot liegenden schwachen Komponenten *a*, *b*, *c* und *d*, die Nagaoka nicht beobachtet hat, während wir sie, obwohl nicht aufgelöst, doch mit Sicherheit festgestellt haben."

Diese Gegenüberstellungen lassen es kaum verständlich erscheinen, wie Murakawa aus unserer Darstellung zu seinen Behauptungen gelangen konnte. Ebensowenig verständlich ist die Schlußbemerkung zu der oben erwähnten letzten Veröffentlichung Murakawas, wo behauptet wird, daß unsere Analyse von der seinigen stark abweicht. Wir möchten vielmehr das Resultat seiner Arbeiten dahin zusammenfassen, daß er, nach Abänderung seiner ersten Angaben in unserem Sinne, jetzt in den prinzipiellen Punkten unsere Ergebnisse bestätigt, und hinzufügen, daß nach seinen eigenen Bemerkungen ihm immer die entsprechenden hiesigen Arbeiten vorgelegen haben.

[1]) Nach unserer Bezeichnungsweise sind die Komponenten — 660 = *b*; — 739 = *c*; — 845 = *a*.

Berichtigung

zu der Arbeit: Absorptions- und Fluoreszenzspektren dampfförmiger Quecksilberhalogenide. I. HgJ_2; von K. Wieland[1]):

S. 806 in Fig. 3 muß das obere Spektrum mit *b* und das untere mit *a* bezeichnet werden.

S. 807 Z. 3 v. o. lies: Tabelle 1 statt Tabelle 4.

S. 807 Z. 7 v. o. lies: Erregungsgebiete *b* und *c* statt *a* und *b*.

[1]) Z.S. f. Phys. **76**, 801, 1932.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Der Normalgradient der Gase. (Supraleitung in Edelgasen.)

Von **A. Güntherschulze** und **F. Keller** in Dresden.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1932.)

In einem kugelförmigen Gefäß von 40 cm Durchmesser wurde eine Glimmentladung mit einer positiven Säule von 18 cm Länge erzeugt, für die eine im Mittelpunkt befindliche Mg-Elektrode Kathode und die gesamte, leitend gemachte, innere Kugeloberfläche Anode war, so daß störende Gefäßwände nahezu völlig fehlten. Es zeigte sich dann, daß bei Ar bis hinauf zu 46,3 mm und bei Ne bis hinauf zu 28,8 mm Druck die positive Säule keine Spannung verbrauchte, die die Beobachtungsfehlergrenzen überschritten hätte. Es spricht demnach nichts gegen die Annahme, daß der Normalgradient in Ar und Ne Null ist, bei diesen beiden Edelgasen also eine Art Supraleitung vorliegt. In He wurde ein geringer Gradient gefunden, es ist jedoch durchaus möglich, daß er durch Verunreinigungen vorgetäuscht worden ist, die sich bei He nicht in der gleichen wirkungsvollen Weise beseitigen ließen, wie bei den beiden anderen Gasen. In Wasserstoff wurde ein Normalgradient von 2,40 Volt/cm/mm Druck gefunden, der gut mit früheren Messungen übereinstimmt. Die Ergebnisse werden zu den bekannten Versuchen von Ramsauer über die Wirkungsquerschnitte der Edelgase in Beziehung gesetzt.

Nach der Theorie von F. Schottky gilt für den Gradienten in der positiven Säule einer Gasentladung:

$$\text{grad} = -C/r,$$

d. h. der Gradient ist vom Druck unabhängig und dem Radius des Entladungsrohres umgekehrt proportional. Die Grundlagen der Schottkyschen Theorie sind neuerdings von v. Hippel verfeinert, doch bleibt auch bei dieser Verfeinerung das angegebene Gesetz, wenn auch mit einer anderen Konstante, bestehen. Durch den einen von uns ist es seinerzeit für Edelgase ziemlich weitgehend bestätigt worden, während sich für Molekülgase ein durchaus abweichendes Gesetz ergab.

Das Gesetz hat die eigentümliche Konsequenz, daß der Gradient für $r = \infty$ Null wird. D. h. wenn eine Entladung so gestaltet wird, daß keine störenden Gefäßwände vorhanden sind, sollte für die positive Säule keine Spannung mehr erforderlich sein. Das Gesetz verlangt also eine Art Supraleitung der Gase.

Demgegenüber hatte der eine von uns früher Untersuchungen über den sogenannten Normalgradienten, d. h. den Gradienten in der positiven Säule ohne störende Gefäßwände angestellt[1]).

In einem großen Rezipienten wurde unten auf einer kleinen Kathode eine normale Glimmentladung erzeugt und bei verschiedenen Drucken unter-

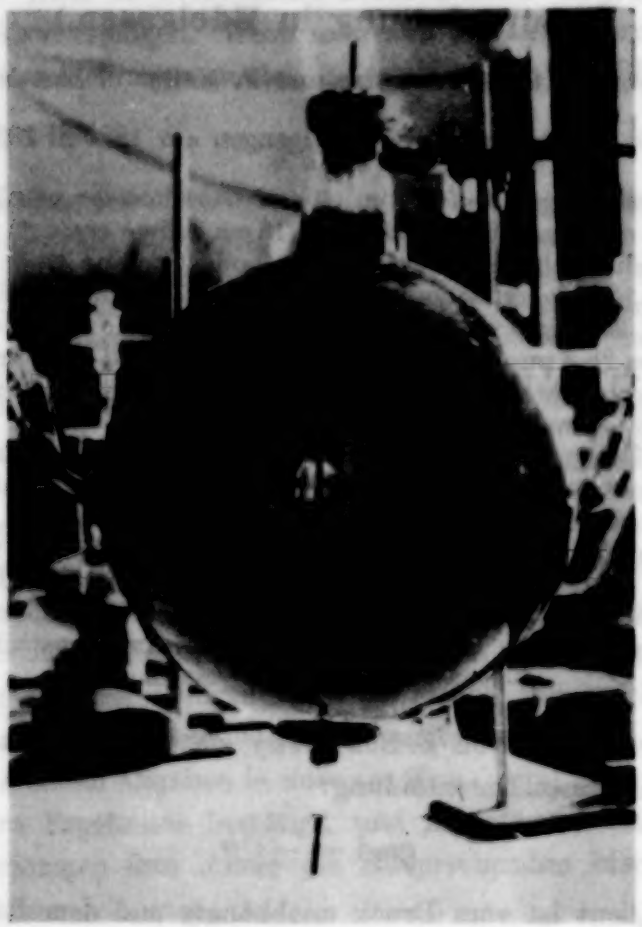


Fig. 1.

sucht, wie die Spannung an den Elektroden stieg, wenn die große, scheibenförmige Anode um gegebene Beträge gehoben wurde.

Dabei ergab sich beispielsweise bei Ar der im Vergleich zu den positiven Säulen in Glasröhren sehr geringfügige Gradient von 1,04 Volt/cm bei 1 mm Gasdruck.

Diese Versuche konnten jedoch nur als erster Vorstoß in dieses Gebiet angesehen werden. Aus zwei Gründen konnten sie nicht befriedigen.

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **22**, 70, 1924.

Erstens ist es unmöglich, einen großen, nicht ausheizbaren Rezipienten hinreichend von Verunreinigungen zu befreien, um die reinen Edelgase untersuchen zu können. Zweitens war die Gefäßwand zwar sehr viel weiter von der positiven Säule entfernt als bei Röhren, aber doch nicht völlig beseitigt.

Infolgedessen bestand schon lange der Plan, diese Versuche mit besseren Mitteln zu wiederholen. Die zu erfüllenden Bedingungen sind:

1. möglichst große Abstände zwischen den Elektroden;
2. keine störenden Gefäßwände;
3. die Möglichkeit, die Edelgase im Gefäß vollständig zu reinigen.

Die beste Lösung schien zu sein, die nun einmal unvermeidliche Gefäßwand selbst zu einer Elektrode zu machen, etwa als Anode die Innenfläche einer großen Kugel, als Kathode eine kleine Elektrode im Mittelpunkt der Kugel zu verwenden.

Fig. 2.

Es wurde also eine große, für frühere Versuche in dankenswerter Weise von der Firma Schott & Gen, Jena, zur Verfügung gestellte Glaskugel von 40 cm Durchmesser und 33 Liter Inhalt, die in Fig. 1 abgebildet ist, für die Versuche folgendermaßen hergerichtet. An einem dünnen, in der in Fig. 2 wiedergegebenen Weise durch Glasrohre geschützten Stahldraht wurde ein Stück reinstes, im Vakuum destilliertes und geschmolzenes Magnesium, das wir der Freundlichkeit von Herrn Dr. Siedler verdanken, so aufgehängt, daß es sich in der Mitte der Kugel befand. Dann wurde nach gründlichem Evakuieren und wiederholtem Spülen mit Ar, in Ar geringen Druckes eine hochanomale Glimmentladung erzeugt, wobei die untere Elektrode des Gefäßes als Anode diente. Diese Entladung zerstäubte die Mg-Kathode, so daß sich die gesamte Kugel mit einem Mg-Spiegel bedeckte. Als er undurchsichtig geworden war, wurde die Kugel geöffnet und durch Hineinlegen eines Drahtnetzes und einiger Al-Folien eine gute leitende Verbindung zwischen dem Zerstäubungsbelag und der unteren Elektrode hergestellt. Darauf wurde wieder die Mg-Kathode an ihren Ort gebracht und weiter zerstäubt, bis der Mg-Spiegel so dick geworden war, daß er mit Sicherheit auch als Kathode dienen konnte. Es wurde so ein nahezu ideales Entladungsgefäß erhalten. Der Elektrodenabstand betrug 18 cm. Die einzige störende Wandfläche war das dünne, die Zuführung zur Kathode schützende Glasrohr. Die Oberfläche der Mg-Kathode betrug 20 cm^2, die Oberfläche des

als Anode dienenden Zerstäubungsbelages 5000 cm². Von der Kugel ging die Gas- und Pumpleitung zunächst durch eine Falle mit flüssiger Luft, und dann durch einen Hahn. Zwischen Falle und Hahn war ein von Redensches Kenometer und für größere Drucke ein einfaches U-Manometer angeblasen. Hinter dem Hahn befand sich noch ein Macleod für Drucke bis 1,5 mm. Das Volumen zwischen Kugel und Hahn betrug etwa 0,3 Liter, also nur 1% des Kugelvolumens. Da bei den Versuchen der fragliche Hahn stets abgesperrt war, konnte sich die mittlere Gasdichte im Gefäß durch die Erwärmung der Kathode nicht ändern, sondern nur die Dichte in der Nähe der Kathode etwas ab-, in der Nähe der Kugelwand etwas zunehmen.

I. Argon. In die so vorbereitete Kugel wurde Ar bis zu einem Druck von 15,4 mm zugelassen und einen vollen Tag lang eine Glimmentladung zur restlosen Reinigung des Gases aufrechterhalten. Sodann wurde die

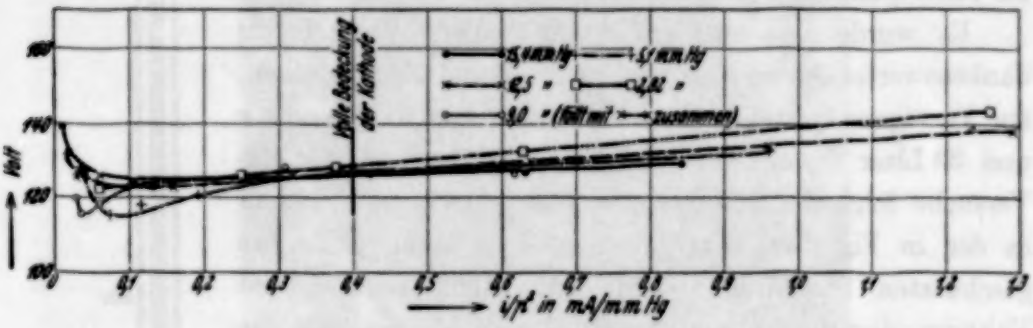


Fig. 3. Argon.

Strom-Spannungskurve der Kugel mit dem Mg-Klotz als Kathode und dem Zerstäubungsbelag als Anode von leicht anomaler Stromstärke abwärts durch das Gebiet normaler Glimmentladung bis zum Erlöschen der Glimmentladung für eine größere Anzahl verschiedener Drucke vom höchsten Druck bis hinab zu 2,82 mm aufgenommen. Bei den Versuchen war stets die grüne Mg-Linie im äußeren Glimmlichtsraum stark ausgeprägt, ein Zeichen, daß stets die reinhaltende Mg-Zerstäubung vorhanden war. Da nun bei der Glimmentladung cetaris paribus

$$i = C \cdot p^2$$

ist, wurden die Spannungen bei den verschiedenen Drucken p nicht über i, sondern über i/p^2 aufgetragen.

Die Ergebnisse finden sich in Fig. 3, bei der der Spannungsmaßstab sehr groß gewählt wurde. Die Kurven sind Mittel von je 6 Aufnahmereihen mit zunehmendem und abnehmendem Strom. Sie zeigen allgemeine Unregelmäßigkeiten im Betrage von einigen Volt, die durch Wandern der Entladung sowohl auf der Anode als auch der Kathode hervorgerufen wurden.

Eigentümlich ist bei den geringen Drucken der mehr oder weniger plötzliche Abfall der Spannung um etwa 10 Volt bei geringer Bedeckung der Anode und dementsprechend geringen Stromstärken.

Diese Erscheinung läßt sich vielleicht folgendermaßen erklären: Der Anodenfall, der unter normalen Verhältnissen von der Größenordnung der Ionisierungsspannung ist, entsteht dadurch, daß durch das Wegwandern der positiven Ionen von der Anode und das Hinwandern der Elektronen zu ihr eine negative Raumladung entsteht, die so groß ist, daß durch Stoßionisierung gerade die für die nahezu raumladungsfreie Strömung durch das Gas nötige Anzahl positiver Ionen geschaffen wird. Verteilt sich nun eine Stromstärke von 1 mA auf eine Anodenfläche von 5000 cm^2, so wird schon bei einer Elektronengeschwindigkeit von einem bis einigen Volt die Dichte der strömenden Elektronen und damit die Raumladung so gering, daß sie keinen merklichen Spannungsabfall mehr hervorzurufen vermag. Es sei hier vorweg bemerkt, daß sich dieser eigentümliche Spannungsabfall bei allen untersuchten Gasen wiederfand, also wohl durch die Abmessungen des Gefäßes bedingt ist.

Bei sehr geringen Stromstärken steigt die Spannung wieder etwas an[1]).

Um von diesen Störungen möglichst frei zu sein, wurden zur Ermittlung des Zusammenhanges zwischen Druck und Gradienten in der positiven Säule die Spannungen bei nahezu vollständiger Bedeckung der Kathode im Gebiet des normalen Kathodenfalles benutzt. Es ergab sich dann folgender Zusammenhang zwischen Spannung und Druck:

Tabelle 1. Argon.

Druck mm Hg	Spannung Volt
15,4	127,0
12,5	127,0
9,1	127,5
5,1	127,5
2,8	128,5

Die gemessene Spannung ist die Summe von Kathodenfall, Spannung der positiven Säule, Anodenfall.

Der eine von uns hat gezeigt, daß bei geringen Drucken der normale Kathodenfall mit abnehmendem Druck etwas steigt[2]). Bei Ar betrug diese

[1]) Vgl. hierzu A. Güntherschulze u. H. Schnitger, ZS. f. Phys. **77**, 333, 1932.

[2]) A. Güntherschulze, ebenda **49**, 473, 1928.

Änderung an einer Eisenkathode zwischen 7,2 und 1,6 mm Druck etwas über 1%. Der Anodenfall ist bei genügender Stromstärke als konstant anzusehen, wenn i/p^2 als konstanter Parameter gewählt wird.

Wird als Gradient der positiven Säule der früher gemessene Wert von 1,04 Volt/cm Abstand/mm Gasdruck angesetzt, so würden sich bei 18 cm Elektrodenabstand und 15,4 mm Druck 288 Volt für die positive Säule ergeben. Gefunden wurde statt dieser 288 Volt nichts. Nach Tabelle 1 steigt sogar die Spannung bei abnehmendem Druck ein wenig, was sich durch die erwähnte Zunahme des Kathodenfalles bei abnehmendem Druck erklärt.

Mit einer zweiten in ganz der gleichen Weise vorbereiteten Kugel gleicher Größe wurden die Versuche auf noch höhere Drucke ausgedehnt. So ergab sich ebenfalls bei teilweise bedeckter Kathode

bei 26,5 mm Druck	. . . . .	126 Volt
„ 46,3 „ „	. . . . .	127 „

Bei dem letzten Druck traten allerdings bereits größere Schwierigkeiten auf. Um die Kathode einigermaßen mit Glimmlicht zu bedecken, waren Ströme von 200 bis 300 mA nötig, die das Gefäß schon beträchtlich erwärmten und zu einer sehr kräftigen Mg-Zerstäubung führten, so daß die Entladung wohl bereits durch Anwesenheit von Mg-Dampf beeinflußt war. Dabei trat außer der bekannten grünen Mg-Linie eine tiefblaue Linie mit sehr großer Intensität auf, so daß die ganze Kugel im Innern (durch die seitlichen Ansätze konnte man hineinsehen) in sehr intensivem, tiefblauem Lichte leuchtete. Dabei stellte sich eine Spannung von 140 bis 150 Volt ein. Wurde dann der Strom auf 50 mA verringert, so betrug die Spannung 127 Volt. Nach einiger Zeit zog sich dann aber regelmäßig die Entladung auf dem dünnen Zuführungsdraht zusammen, wobei die Spannung wieder auf 130 bis 140 Volt anstieg.

Es wurde deshalb auf eine Ausdehnung der Messungen zu noch größeren Drucken hin verzichtet.

Aus den Messungen ergibt sich also: Wenn in reinem Argon überhaupt ein Normalgradient existiert, so liegt er bei Drucken zwischen 2,8 und 46,5 mm innerhalb der Meßfehlergrenzen, d. h. er ist kleiner als etwa 0,002 Volt/cm Abstand/mm Druck. Es erscheint also nicht unberechtigt, hier von einer Supraleitung des Ar zu reden.

Wird von dem Werte 127 Volt der normale Anodenfall im Betrage der Ionisierungsspannung des Ar von 15,5 Volt abgezogen, so ergibt sich als

normaler Kathodenfall von Mg in Ar 111,5 Volt. Gemessen ist bisher 119 Volt von Rottgardt[1]).

II. Neon. Nachdem die zweite Kugel durch diese lange dauernden Versuche mit Ar und die dauernde Mg-Zerstäubung weitgehend gereinigt und die Versuche mit Ar beendigt waren, wurde nach dem Evakuieren des Ar sogleich mit ganz reinem Neon gespült und Neon von 28,8 mm Druck in die Kugel gefüllt. Die vorherige Reinigung durch die Ar-Entladung war deshalb wichtig, weil in Neon die Kathodenzerstäubung viel schwächer ist, als in Ar. Die bei stufenweise verringertem Druck erhaltenen Strom-Spannungs-

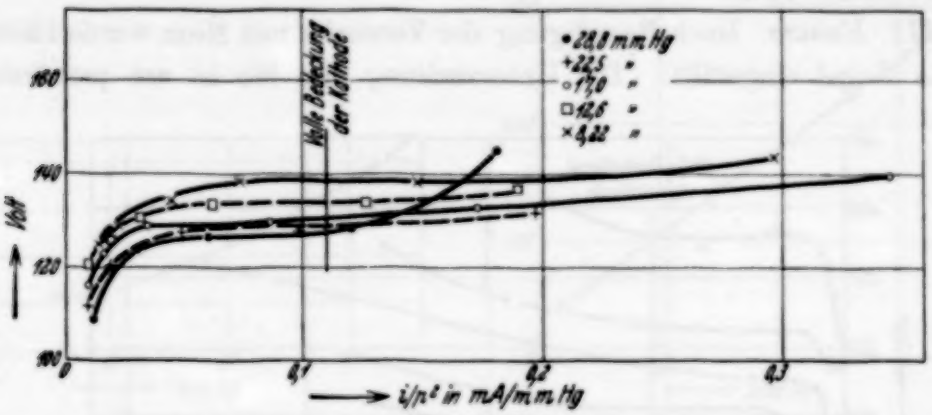


Fig. 4. Neon.

kurven finden sich in Fig. 4. Sie zeigen annähernd das gleiche Verhalten wie bei Ar, leichten Abfall im anomalen Gebiet, Konstantwerden im normalen und dann den gleichen plötzlichen Abfall um etwa 20 Volt.

Aus Fig. 4 ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Spannung und Druck im konstanten Gebiet nahezu völliger Bedeckung.

Tabelle 2. Neon.

Druck mm Hg	Spannung Volt
28,8	125,8
22,5	129,1
17,0	130,3
12,6	133,4
8,2	133,2

Hiernach nimmt die Spannung bei abnehmendem Druck wie bei Ar nicht nur nicht ab, sondern etwas zu, und zwar stärker als bei Ar, was sich ebenso wie bei Ar aus einer geringfügigen Zunahme des normalen Kathodenfalles mit abnehmendem Druck erklärt.

[1]) K. Rottgardt, Ann. d. Phys. **33**, 1161, 1910.

Es finden sich also auch bei Neon keinerlei Anzeichen für einen merklichen Normalgradienten. Neon verhält sich bis zu dem höchsten angewandten Druck von 28,8 mm ebenfalls wie ein supraleitendes Gas.

Der normale Kathodenfall von Mg in Ne ist durch A. H. Compton und C. C. van Vorhuis[1]) zu 94 Volt gemessen worden. Wird hierzu die Ionisierungsspannung von 21,8 Volt als normaler Anodenfall addiert, so ergeben sich 115,8 Volt, während bei den vorliegenden Messungen der Gesamtspannungsabfall von 126 bis 139 Volt ansteigt. Da Ne viel weniger zerstäubt als Ar, können Spuren von Verunreinigungen auf dem Mg die Ursache dieses Unterschiedes sein.

III. Helium. Nach Beendigung der Versuche mit Neon wurde Helium in die Kugel eingefüllt. Die Untersuchung von He ist am prekärsten,

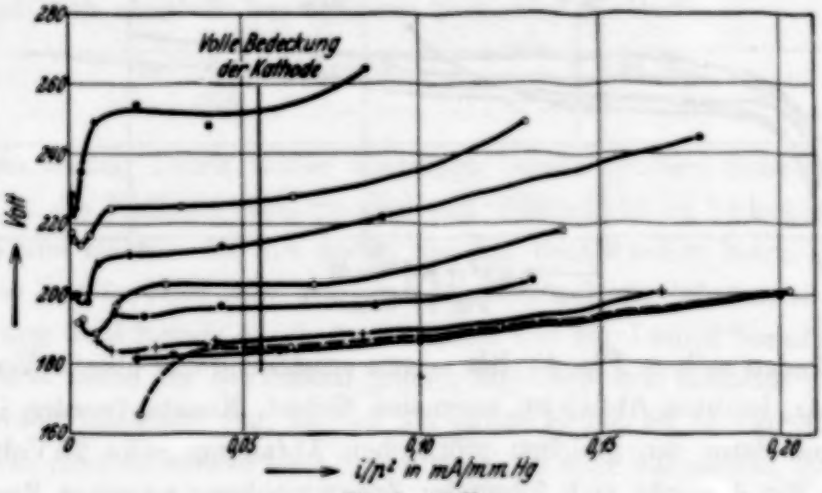


Fig. 5. Helium.

denn da He die Kathode nicht zerstäubt[2]), ist die Reinigung des Gases durch Entladung erschwert. Die Verunreingungen verschwinden nur insoweit, als sie selbst als Ionen auf die Kathode auftreffen und gebunden werden. Infolgedessen kann leider nicht mit völliger Sicherheit behauptet werden, daß sich He gemäß Fig. 5 anders verhält als Ar und Ne. Es läge auch die Möglichkeit vor, daß Spuren von Verunreinigungen den geringfügigen Gradienten vorgetäuscht haben. Fig. 5 zeigt den gleichen Charakter wie Ar und Ne.

Wird die Gesamtspannung bei annähernd bedeckter Kathode als Funktion des Druckes aufgetragen, so ergibt sich Fig. 6. Die Versuche sind bei abnehmendem Druck angestellt. Nach Fig. 6 steigt der Gradient

[1]) A. H. Compton u. C. C. van Vorhuis, Phys. Rev. **15**, 492, 1920.
[2]) A. Güntherschulze u. Konrad Meyer, ZS. f. Phys. **62**, 607, 1930.

mit dem Druck etwas beschleunigt an. Bei geringem Druck beträgt er 0,052 Volt/cm/mm Hg, bei 35 mm ist er auf 0,19 Volt/mm Hg gestiegen. Gegenüber den Gradienten der Molekülgase ist er immer noch sehr gering.

Der nach Abzug des Anodenfalles von 24,5 Volt übrigbleibende hohe Kathodenfall von 155,5 Volt spricht dafür, daß die Kathode infolge fehlender Zerstäubung mit einer Schicht geringeren Emissionsvermögens bedeckt war.

IV. Wasserstoff. Nach Beendigung der Edelgasversuche wurde Wasserstoff in die erste Kugel gefüllt. Fig. 7 zeigt den Zusammenhang zwischen

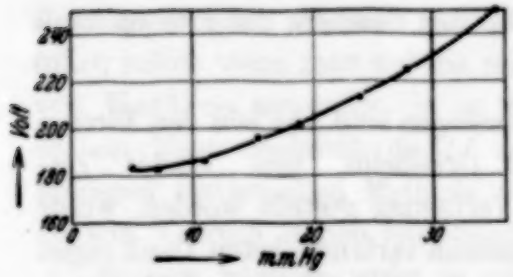


Fig. 6. Helium.

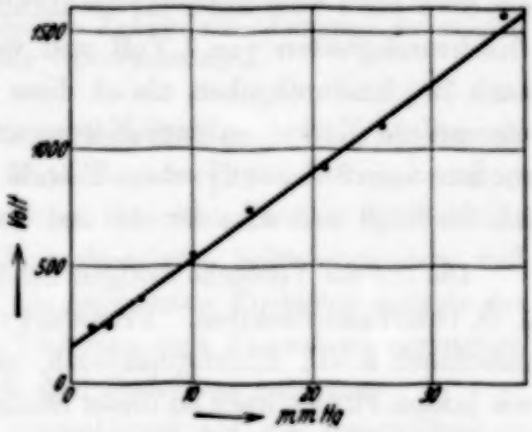


Fig. 7. Wasserstoff.

Spannung und Druck bei größtenteils bedeckter Kathode. Aus ihm folgt ein konstanter Gradient von 2,40 Volt/cm/mm Hg. Er stimmt gut mit dem früher bestimmten Gradienten von 2,23 Volt/cm/mm Hg überein. Infolge dieser guten Übereinstimmung wurden Stickstoff und Sauerstoff nicht nochmals untersucht.

V. Diskussion der Ergebnisse. Die gefundene Supraleitung in Ar und Ne (sowie möglicherweise auch in He) ist durchaus nicht so erstaunlich, wie es auf den ersten Blick scheint. Bereits 1921 hat Ramsauer[1]) in seinen bekannten Untersuchungen gezeigt, daß der Wirkungsquerschnitt der Edelgase mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit stark abnimmt. Bereits bei 1 Volt Elektronengeschwindigkeit waren die Wirkungsquerschnitte auf etwa ein Siebentel der gaskinetischen gesunken, während sie bei den Molekülgasen in erster Annäherung konstant waren.

Nun hat Ramsauer das von ihm benutzte Zinkgefäß weder vor den Versuchen ausgeglüht, noch durch sonstige Maßnahmen von absorbierten und okludierten Gasen befreit. Der Druck der Edelgase war von der Größen-

[1]) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **64**, 513, 1921; **66**, 546, 1921; **72**, 345, 1923.

ordnung 0,01 mm und weniger. Unter diesen Umständen erscheint es dem, der weiß, wie außerordentlich schwierig die völlige Reinigung von Entladungsgefäßen ist, durchaus wahrscheinlich, daß die von Ramsauer gemessenen Wirkungsquerschnitte bei den sehr kleinen Elektronengeschwindigkeiten infolge von Verunreinigungen durch Molekülgase, die von den Gefäßwänden stammten, zu groß ausgefallen sind. Bei größeren Elektronengeschwindigkeiten dürfte der durch solche Verunreinigungen hervorgerufene Fehler zu vernachlässigen sein, so daß die Ramsauerschen Kurven lediglich in der Gegend von 1 Volt eine ganz geringfügige Korrektur erfahren würden, die sie etwa bei 1 Volt auf Null herabführt. D. h. es würden Elektronen bei Geschwindigkeiten von 1 Volt und weniger durch Ar, Ne (und vielleicht auch He) hindurchgehen, als ob diese Gase nicht vorhanden wären, womit die von uns gefundene Supraleitung ohne weiteres erklärt wäre. Die Konsequenz der Schottkyschen Theorie, daß der Gradient für $r = \infty$ Null ist, bestätigt sich also für Ar und Ne.

Die für die Versuche nötigen Edelgasmengen sind uns von den Firmen I. G. Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.-Griesheim, und Lindes Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth, zur Verfügung gestellt worden, wofür wie beiden Firmen auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank sagen möchten. Ferner danken wir Herrn Dir. Dr. Karl Mey und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung von Apparaten.

Über die Anwendbarkeit der statistischen Methode auf Ionengitter.

Von **W. Lenz** in Hamburg.

(Eingegangen am 14. Mai 1932.)

Bei Kristallgittern aus sehr elektronenreichen Atomen empfiehlt sich die Anwendung der statistischen Methode aus praktischen Gründen. Sie ist, wie hier gezeigt wird, wesentlich nur dem Bedenken ausgesetzt, daß die Elektronendichte an den in Betracht kommenden Stellen zum Teil zu gering ist; doch führt die numerische Durchführung (vgl. die folgende Arbeit von Jensen) zu relativ guten Werten für die Gitterkonstante.

§ 1. Einleitung. Eine Behandlung von Molekülen bzw. Kristallen aus elektronenreichen Atomen nach der Methode von Heitler und London führt, selbst wenn man auf die ungestörten einzelnen Partner die Methode von Hartree anwendet, in so große rechnerische Schwierigkeiten, daß es berechtigt erscheint, die Lösung des genannten Problems mittels der gröberen statistischen Methode von Thomas und Fermi zu versuchen. Diesem Versuch stehen hauptsächlich drei Bedenken entgegen.

Erstens nämlich wirkt es sehr entmutigend auf die Inangriffnahme des notwendig nicht kugelsymmetrischen Molekül- (Kristall-) Problems, daß wegen der zugrunde liegenden nichtlinearen Differentialgleichung schon die Berechnung der Elektronenverteilung kugelsymmetrischer Atome nach der statistischen Methode eine umständliche numerische Integration erfordert. Diesem Mangel wird bei dem im folgenden vorgeschlagenen Verfahren begegnet durch Übergang zu dem der Differentialgleichung entsprechenden Variationsproblem (§ 2) und Anwendung des Ritzschen Verfahrens der Minimalfolgen, wobei sich unter Beachtung der Gültigkeitsgrenzen der statistischen Methode noch die Möglichkeit einer besseren Anpassung an den wirklichen (exponentiellen) Dichteverlauf in den elektronenärmeren äußeren Gebieten ergibt, als ihn die strenge Integration liefern würde.

Ferner aber erhebt sich das Bedenken, daß durch eine so summarische Behandlung, wie die statistische, dem Austauschphänomen nicht in ausreichender Weise Rechnung getragen wird. Sicherlich wäre es absurd, eine Verbindung wie Br_2 nach der statistischen Methode behandeln zu wollen, selbst wenn man bei der Lösung für das einzelne Br-Atom der Abweichung der Dichteverteilung von der Kugelsymmetrie Rechnung tragen würde. Aber bei ausgesprochen polaren Verbindungen, deren Partner

als Ionen Edelgaskonfiguration haben, liegen ganz andere Verhältnisse vor (§ 3, 4), und es scheint, daß von dieser Seite her ernsthafte Bedenken gegen die Anwendung der statistischen Methode nicht entstehen.

Endlich aber wird man einwenden können, daß die Molekülbindung gerade durch die äußeren Gebiete der atomaren Elektronenwolken bedingt ist und daß eben dort die statistische Methode besonders unsichere Ergebnisse liefert. Demgegenüber ist zunächst zu bemerken, daß die abgeschlossenen Schalen der Ionen eine besonders große Dichte in den in Frage kommenden Gebieten des Atomrandes besitzen und daß diese Dichte noch durch Überlagerung der beiden Elektronenwolken gerade in dem entscheidenden Gebiet stark vergrößert wird. Da die Anziehungskräfte wesentlich durch die Ionenladungen bewirkt werden und also besonders stark sind, so geschieht zudem eine relativ große Überschiebung der beiden Ladungswolken. Immerhin kann dieser Einwand nicht voll entkräftet werden (§ 2) und die Anwendung der statistischen Methode behält selbst bei Beschränkung auf polare Verbindungen bzw. Ionengitter etwas vom Charakter eines Wagnisses, das erst durch den Erfolg seine volle Rechtfertigung erhält.

Hierzu möge auf die folgende interessante Arbeit von Jensen hingewiesen werden, in der das hier vorgeschlagene Verfahren am Beispiel des Kristallgitters von RbBr praktisch erprobt wird mit dem Ergebnis, daß der in erster Näherung wegen Vernachlässigung der Polarisation als zu groß zu erwartende berechnete Gitterabstand den beobachteten um nur 10% überschreitet.

§ 2. Formulierung des Variationsproblems. Der Übergang von der Differentialgleichung von Thomas und Fermi zum Variationsproblem ist nicht eindeutig. Es ist naturgemäß, stattdessen unmittelbar den statistischen Ausdruck der Energie des betrachteten Systems zu bilden und dessen Minimum zu fordern. Der einfachste Weg, hierzu zu gelangen, scheint der folgende zu sein, der zugleich die Gültigkeitsgrenzen deutlich hervortreten läßt.

So wie bei einem Fermischen Elektronengas die Elektronendichte und damit die Energie praktisch ungeändert bleibt, wenn man das Gas in nicht zu kleine Teilvolumina unterteilt, so wird auch ein sehr elektronenreiches Atom- bzw. Molekülsystem eine relativ geringe Energieänderung erfahren, wenn man ein System von Scheidewänden einführt, und zwar so, daß sich in jeder (räumlichen) Zelle noch viele Elektronen befinden, aber doch das Potential V in jeder Zelle praktisch als konstant betrachtet werden kann. Wir sehen im folgenden zunächst davon ab, daß diese Vorschrift

in den Gebieten geringer Elektronendichte, also den äußeren Teilen des Atoms bzw. Moleküls und ferner wegen der starken Veränderlichkeit von V auch in der Nähe jedes Kerns nicht erfüllbar ist. Dann darf jede Zelle als Fermisches Elektronengas am absoluten Nullpunkt betrachtet werden, so daß die Dichte der kinetischen Energie ε_{kin} mit der Elektronendichte n in dem bekannten Zusammenhang steht:

$$\varepsilon_{\text{kin}} = a \cdot n^{5/3}; \quad a = \frac{4\pi}{5} \cdot \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{5/3} \cdot \frac{h^2}{m}. \tag{1}$$

Zur Berechnung der Dichte der potentiellen Energie ε_{pot} innerhalb der hervorgehobenen Zelle spaltet man zweckmäßig das Potential V in den Anteil φ, der von der gesamten Elektronenwolke herrührt, und in das von den Kernen und etwaigen äußeren Feldern stammende Potential Φ auf. Da die Ladungsdichte gleich $-en$ ist und bei dem durch die Wechselwirkung der Elektronen allein erzeugten Energieanteil die doppelte Zählung jeder gegenseitigen Orientierung der Elektronen in bekannter Weise durch den Faktor $^1/_2$ vermieden werden muß, findet man:

$$\varepsilon_{\text{pot}} = -en\Phi - \tfrac{1}{2} en\varphi. \tag{2}$$

Bezeichnet $d\omega$ das Raumelement, so ergibt sich aus (1) und (2) die Energie E', soweit sie nicht durch die Wechselwirkung der Kerne, unter sich und mit dem äußeren Feld, bedingt ist, und für die Gesamtzahl N der Elektronen:

$$E' = \int (\varepsilon_{\text{kin}} + \varepsilon_{\text{pot}})\, d\omega, \tag{3a}$$

$$N = \int n\, d\omega. \tag{3b}$$

Die Variation von (3) hinsichtlich n, bei festgehaltenen Kernen und äußeren Bedingungen, liefert mit Rücksicht auf die für elektrostatische Probleme charakteristische Beziehung[1]) $\delta n\varphi = 2\varphi\delta n$ die Thomas-Fermische Gleichung[2]).

Um (3) für eine Anwendung des Ritzschen Verfahrens brauchbar zu machen, ist noch n aus der Poissonschen Gleichung $\Delta\varphi = -4\pi en$ (die negative Elektronenladung bedingt hier das positive Vorzeichen) aus-

[1]) Siehe z. B. E. Cohn, Das elektromagnetische Feld.

[2]) Hierbei ist entsprechend dem Obigen an eine starre Raumeinteilung gedacht. Wollte man sich indessen deutlich machen, daß bei einer langsamen äußeren Beeinflussung keine neuen Quantenzustände angenommen werden, dann wäre es erforderlich, zunächst bei festgehaltenen Zellen und damit festgehaltener Dichteverteilung n das äußere Potential langsam zu ändern und dann die Zellen in ihrem Volumen und ihrer Lage adiabatisch so zu verändern, daß die Energie bei festgehaltener Gesamtzahl N der Elektronen ihren kleinsten Wert annimmt.

zudrücken. Ferner ist für die Zwecke des Molekül- bzw. Kristallproblems die Wechselwirkung der Kerne mit den Ladungen eZ_i und den Abständen d_{ik} zu (3a) hinzuzufügen, d. h. es ist das Minimum zu fordern von:

$$E = e^2 \sum \frac{Z_i Z_k}{d_{ik}} - \int \frac{d\omega}{4\pi} (\Phi + \frac{1}{2}\varphi)\, \Delta\varphi + a\left(\frac{1}{4\pi e}\right)^{5/3} \int \frac{d\omega}{4\pi} (\Delta\varphi)^{5/3}, \quad (4)$$

wobei $\Delta\varphi$ so zu wählen ist, daß nach (3b) die Gesamtzahl der Elektronen gleich N wird.

Bei dem hier gewählten Verfahren der Ableitung ist es nützlich, sich über die Güte der Energieabschätzung (4) in den elektronenärmeren Gebieten ein Urteil zu bilden. Es soll hier gezeigt werden, daß die durch (1) bedingte Näherung besser ist, als man nach der Ableitung erwarten würde. Denn zunächst möchte es scheinen, daß durch das Verschwinden der Elektronendichte und damit auch der approximierenden ψ-Funktion des Fermigases an den Zellwänden in den elektronenarmen Gebieten eine sehr schlechte Anpassung an die wirklichen Verhältnisse bedingt würde. Aber tatsächlich ist durch die durchgängige Anwendung von (1) eine so krasse Schematisierung nicht geschehen. Die Gültigkeit von (1) ist zwar nicht geknüpft an eine untere Grenze des Wertes von n, aber doch an die Bedingung, daß in dem gesamten Gasvolumen eine große Zahl von Elektronen enthalten ist. Daher approximiert (1) in Wirklichkeit nicht die Dichte in einer elektronenarmen Zelle, sondern (1) gibt die Energie an, die aus einem elektronenreichen Fermigas der Dichte n und des überall gleichen Potentials der Zelle auf den Volumteil der Zelle entfällt. Die approximierende ψ-Funktion dieses Fermigases ist also an den Zellwänden von Null verschieden und paßt sich insofern besser als die ursprünglich gedachte an die wirkliche ψ-Funktion an; doch ist der Grad dieser Annäherung leider nicht allgemein ersichtlich.

§ 3. Zur Anwendung des Ritzschen Verfahrens. Da hiernach (1) sowohl in Kernnähe als auch in den elektronenarmen Gebieten der Randzone des Atoms ungenau ist, so ist es zweckmäßig, in diesen Gebieten nicht eine strenge Lösung von (4) anzustreben. Man wird vielmehr eine bessere Anpassung an die wirkliche Dichte und Potentialverteilung erwarten und zugleich eine bequemere Handhabung von (4) erzielen, wenn man die $\Delta\varphi$ proportionale Dichte nach außen hin exponentiell abnehmen läßt, also hier die Thomas-Fermische Differentialgleichung auch nicht näherungsweise erfüllt, während in dem kleinen nicht wesentlich ins Gewicht fallenden Gebiet der unmittelbaren Kernnähe der Verlauf, wie er aus der Differentialgleichung folgt, bestehen bleiben mag[1]).

[1]) Vgl. die folgende Arbeit von H. Jensen.

Das Verfahren ist ersichtlich zu grob, um die Feinheiten der Dichteverteilung in den äußeren Gebieten von Atomen mit wenig Außenelektronen zu beschreiben; es kommen nur Gebilde von Kugelsymmetrie in Betracht, also Edelgasatome oder Ionen beiderlei Vorzeichens in Edelgaskonfiguration. Daß die Methode bei Atomen hierfür ausreicht, lehrt ein Vergleich mit dem von Hartree errechneten Verlauf[1]). Schon aus diesem Grunde kann bei einem Versuch der Anwendung der Methode auf Moleküle nur an polare Moleküle oder Ionenkristallgitter gedacht werden.

Dies vorausgesetzt, ist bei Molekülen bzw. Ionengittern zu beachten, daß die Abstoßungskräfte nicht elektrostatischer, sondern durchaus quantenmechanischer Natur sind. Die alleinige elektrostatische Wechselwirkung zweier beispielsweise als starr gedachter und übereinander geschobener Ionenladungsverteilungen [also Fortlassung des letzten Terms in (4)] würde erst Abstoßung bei äußerst geringen Kernentfernungen ergeben[2]). Die Regulierung des Kernabstands geschieht vielmehr in ausschlaggebender Weise durch das letzte Glied in (4), das ja allein quantenmechanischen Charakter besitzt.

Als erste Näherung wird man die Überschiebung zweier als starr gedachter Ionenladungsverteilungen betrachten, aber die Energie nach (4) berechnen und denjenigen Kernabstand aufsuchen, der (4) zum Minimum macht. In zweiter Näherung wäre dann die Deformation der Ionen als Folge der Polarisation zu berücksichtigen.

Zur Rechtfertigung dieses Näherungsverfahrens ist es erforderlich, auf das Austauschphänomen einzugehen. Schon beim einzelnen Atom ist weder im Verfahren von Thomas und Fermi, noch in demjenigen von Hartree der Austausch berücksichtigt. Ein Versuch von Fock[3]) in dieser Richtung ist bisher nicht restlos zur Durchführung gekommen. Immerhin lassen manche, besonders von Fermi bei der Berechnung von Spektraltermen erzielten Erfolge vielleicht darauf schließen, daß der Einfluß des Austausches auf die Ladungsverteilung des einzelnen Atoms bzw. Atomrestes, der Vermutung Focks entsprechend, ziemlich unbedeutend ist. Wir lassen daher die Austauschwirkung beim einzelnen Ion außer acht und beschränken uns auf die Betrachtung ihres Einflusses auf die Wechselwirkung der Ionen im Molekül- bzw. Kristallverband. Wie im folgenden Paragraphen auf Grund einer wellenmechanischen Betrachtung gezeigt wird, darf in ausreichender Näherung die Gesamtladungsverteilung als

[1]) Vgl. H. Jensen, l. c., Kap. I.
[2]) Vgl. H. Jensen, l. c., Kap. II.
[3]) V. Fock, ZS. f. Phys. **61**, 126, 1930; besonders **62**, 795, 1930.

Überschiebung der starr gedachten Ladungswolken der ungestörten Ionen angesehen werden. Bekanntlich zeigt die Ladungswolke des H_2-Moleküls ein gänzlich abweichendes Verhalten. Wäre dies auch bei den aus edelgasförmigen Ionen gebildeten Molekülen allgemein der Fall, so dürfte man nicht hoffen, mit der Überschiebung der starr gedachten Ladungswolken der ungestörten Ionen als erster Näherung gute Ergebnisse mittels (4) zu erzielen. Deshalb wurde der folgende wellenmechanische Nachweis erbracht.

§ 4. Orientierendes über die Elektronendichte beim Austauschproblem. Wir betrachten zwei Ionen entgegengesetzten Vorzeichens und nehmen an, daß für deren Austauschwechselwirkung allein die je acht Außenelektronen in Betracht kommen. Es werde ferner wegen der großen Stabilität der Edelgaskonfiguration angenommen, daß bei der Annäherung der Ionen zum Molekül (bzw. Kristall) ein Heraustreten einzelner Elektronen aus ihren ursprünglichen Quantenzahlen, wie dies London[1]) für die Wertigkeitsstufen von Atomen fordert, nicht stattfindet. Man denke sich dann die zugehörigen je vier doppelt besetzten auf 1 normierten Eigenfunktionen der einzelnen Ionen nach dem Verfahren von Hartree ermittelt, nämlich u', u'', u''', u'''' für das eine bzw. v', v'', v''', v'''' für das andere Ion. Den 16 hervorgehobenen Elektronen mögen die Spinfunktionen σ_i bzw. τ_i, die als einander antiparallel und je unter sich als parallel zu denken sind, zugeordnet werden. Bedeutet P die Ausübung irgendeiner Permutation und z_P die Zahl der Transpositionen von der hier aufgeschriebenen Anordnung aus gerechnet, dann lautet die erste Näherung der Schrödingerfunktion (mit dem Normierungsfaktor A):

$$\Psi = A \cdot \Sigma (-1)^{z_P} P \sigma_1 u'(1)\, \tau_2 u'(2)\, \sigma_3 u''(3) \ldots \sigma_{15} v''''(15)\, \tau_{16} v''''(16) \quad (5)$$

Vertauscht man zunächst je eine ungerade Nummer mit der nächsten geraden und führt zur Abkürzung die Determinanten

$$\delta_{ik} = \sigma_i \tau_k - \sigma_k \tau_i \quad (6)$$

ein, dann geht die Summe von (5) über in

$$\sum (-1)^{z_{P'}} P' \delta_{12} \cdot \delta_{34} \ldots \delta_{15\,16} \cdot u'(1)\, u''(3) \ldots v''''(15) \cdot u'(2)\, u''(4) \ldots v''''(16),$$

worin P' bedeutet, daß nur noch die ungeraden bzw. die geraden Nummern unter sich permutiert werden sollen. Daß hierin alle Permutationen inbegriffen sind, erhellt daraus, daß wegen unserer Annahmen über die Spin-

[1]) F. London, ZS. f. Phys. **46**, 468ff., 1927.

funktionen die Ausdrücke (6) verschwinden, wenn i und k entweder beide gerade oder beide ungerade sind. Da sich dann außerdem der Wert des δ-Produkts bei den zugelassenen Permutationen nicht ändert, so ist die Schrödingerfunktion ausreichend repräsentiert durch

$$\left.\begin{aligned}\Psi &= A \cdot \sum (-1)^{z_{P_u} + z_{P_g}} \cdot P_u u'(1) \ldots v''''(15) \cdot P_g u'(2) \ldots v''''(16) \\ &= A D_u \cdot D_g,\end{aligned}\right\}, \quad (7)$$

worin P_u und P_g die Permutationen der ungeraden bzw. geraden Nummern und D_u bzw. D_g die entsprechenden Determinanten bedeuten.

Wir berechnen nun die mittlere Anzahl von Elektronen $n \cdot d\omega$, die sich in einem vorgegebenen infinitesimalen dreidimensionalen Volumenelement $d\omega = dx\,dy\,dz$ befinden.

Da sich wegen des gleichartigen Baues von D_u und D_g aus (7) die gleiche Wahrscheinlichkeit dafür ergibt, ob sich ein gerade oder ein ungerade numeriertes Elektron in $d\omega$ befindet, jeweils bei Mittelung über alle übrigen, so bedeutet $n d\omega/16$ die Wahrscheinlichkeit, daß irgendeines der 16 Elektronen, z. B. das erste, sich in $d\omega$ befindet, d. h.

$$\begin{aligned} n &= 16 \cdot A \cdot \int D_u D_u^* D_g D_g^* \, d\omega_2 \ldots d\omega_{16} \\ &= 16 \frac{\int D_u^* D_u \, d\omega_3 \, d\omega_5 \ldots d\omega_{15}}{\int D_u^* D_u \, d\omega_1 \, d\omega_3 \ldots d\omega_{15}}. \end{aligned} \quad (8)$$

Es möge zunächst der Nenner:

$$\int D_u^* D_u \, d\Omega_u = \sum (-1)^{z_{P_u^*} + z_{P_u}} \int P_u^* u'(1) \ldots v''''(15) \cdot P_u u'(1) \ldots v''''(15) \, d\Omega_u \quad (9)$$

mit $d\Omega_u = d\omega_1 \ldots d\omega_{15}$ berechnet werden. Wegen der Orthogonalität der u und der v unter sich fallen zahlreiche Glieder fort[1]). Wir führen noch die Abkürzung ein:

$$\alpha_{ik} = \int u^{(i)}(\tau)\, v^{(k)}(\tau)\, d\omega. \quad (10)$$

Hier wie auch in (9) sind die u und v als reell behandelt, da sie als komplexen Faktor nur denjenigen der Energie besitzen, der sich in dem gesamten Produkt (9) jeweils heraushebt; in (9) und (10) sind also die um die genannten Faktoren gekürzten Funktionen gemeint. Man erhält dann wegen der Normierung der u und v auf 1:

$$\int D_u^* D_u \, d\Omega_u = 8! \left\{1 - \sum_{i,k=1}^{4} \alpha_{ik}\, \alpha_{ki} + \sum_{1}^{4}{}_{(i,k \neq l,m)} \alpha_{ik}\, \alpha_{ki}\, \alpha_{lm}\, \alpha_{ml} - \ldots \right\}. \quad (11)$$

[1]) Die u können geschrieben werden (vgl. z. B. V. Fock, l. c. S. 797): $u' = f(r)$, $u'' = F(r)\cos\vartheta$, $u''' = F(r)\sin\vartheta\cos\varphi$, $u'''' = F(r)\sin\vartheta\sin\varphi$, wo f und F reine Funktionen des Abstands vom eigenen Kern sind und φ der Winkel um die Kernverbindungslinie ist.

Das erste Glied enthält alle Permutationen $P_u^* = P_u$, beim zweiten ist P_u jeweils in einer Nummer der u und einer der v von P_u^* verschieden usw.

Es ist nun wichtig, den Betrag der Größen α_{ik} zu beurteilen. Die Überdeckung der Funktionen u und v geschieht beim Molekül wesentlich in einem Bereich, in dem schon der exponentielle Abfall beginnt. Wenn wir die Hauptquantenzahl wie bei Br gleich 4 setzen, so liegen vier Maxima außerhalb des Bereichs, in dem wesentlich eine Überdeckung stattfindet, d. h. die α_{ik} sind wegen der Normierung der u und v auf 1 sehr klein gegen 1, während die entsprechende Größe beim H_2-Molekül nur wenig von 1 abweicht. Man wird daher ohne großen Fehler die Produkte der α_{ik} und auch deren Summen gegen 1 streichen. Diese Vereinfachung wird indessen erst wesentlich bei der Berechnung des Zählers von (8), da sonst allzu wenig übersehbare Ausdrücke entstehen. Behält man hier nur die in den α_{ik} linearen Glieder bei, so entsteht[1]):

$$\int D_u^* D_u \, d\omega_8 \ldots d\omega_{15} = 7! \left\{ \sum_1^4 u^{(i)^2} + \sum_1^4 v^{(i)^2} - 2 \sum_{i,k=1}^4 u^{(i)} v^{(k)} \alpha_{ki} \right\}. \quad (12)$$

Als Argument ist $\mathfrak{r}_1$ stehengeblieben; wir denken uns den Index fort, da durch unser Verfahren die Indizierung überflüssig gemacht ist. Aus (8), (11) und (12) erhält man dann für die Dichte der Elektronen:

$$n = 2 \left\{ \sum_1^4 u^{(i)^2} + \sum_1^4 v^{(i)^2} - 2 \sum_1^4 u^{(i)} v^{(k)} \alpha_{ki} \right\}. \quad (13)$$

Die ersten beiden Summen stellen hier die Überlagerung der Elektronendichten der einzelnen Atome dar. Das H_2-Molekül[2]) verhält sich nach (13) wesentlich anders als die übrigen hier betrachteten Moleküle; da nämlich wegen des geringen Kernabstands $\alpha \sim 1$, so ist das letzte Glied in (13) von der Größenordnung der beiden ersten. Bei Ionen mit Edelgasschalen der Hauptquantenzahl 2, wie bei NaF, müßte vielleicht erst eine nähere numerische Untersuchung zeigen, ob die dritte Summe in (13) ganz zu vernachlässigen ist, dagegen bei RbBr mit der Hauptquantenzahl 4 darf man sich einer numerischen Nachprüfung als überhoben betrachten und also

---

[1]) Bei Integration über $d\omega_1$ geht der letzte Term von (12) wegen der Vernachlässigung quadratischer Glieder in den α_{ik} nicht genau in den entsprechenden von (11) über.

[2]) Beim Wasserstoffmolekül würden sich die Summen in (13) auf ein Glied reduzieren und ferner fiele der Faktor 2 vor der Klammer fort, da die Eigenschwingung der einzelnen Atome nur einfach besetzt ist. Dabei ist zu bemerken, daß dann unserer obigen Rechnung entsprechend der räumlich-antisymmetrische Fall vorliegt; beim räumlich-symmetrischen Fall würde das Vorzeichen des letzten Terms in (13) positiv.

die Überschiebung der starren Ladungsverteilungen der Ionen als gerechtfertigt ansehen, um so mehr, als es sich hier nur darum handelt, zu zeigen, daß bei dem oben empfohlenen Näherungsverfahren keine groben Abweichungen von dem wirklichen Verhalten der Atome unterlaufen sind.

Der Deutlichkeit halber verdient zum Schluß hervorgehoben zu werden, daß unsere in § 3 vorgeschlagene Näherung in gänzlich anderer Weise erfolgt als die wellenmechanische, bei der im Gegensatz zum obigen die kinetische Energie des Moleküls in erster Näherung dieselbe wäre wie die der getrennten Ionen — sofern man sie durch die entsprechenden (Impuls-) Operatoren als hinreichend repräsentiert erachtet, d. h. die Austauschglieder als nicht zur kinetischen Energie beitragend betrachtet[1]).

[1]) Hierauf bin ich von Herrn Jensen hingewiesen worden.

Die Ladungsverteilung in Ionen und die Gitterkonstante des Rubidiumbromids nach der statistischen Methode.

Von **Hans Jensen** in Hamburg.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1932.)

Die Fermische statistische Methode, atomare Elektronenwolken als Pauli-Fermi-Gas zu behandeln, wird, ebenso wie in der vorangehenden Note von W. Lenz[1]), auf ein Variationsproblem zurückgeführt; mit Hilfe des Ritzschen Näherungsverfahrens wird hiernach die Ladungsverteilung in positiven und negativen Ionen ermittelt (Kap. I), die Natur der Bindung polarer Moleküle untersucht (Kap. II), und die Gitterenergie von Ionenkristallen in Abhängigkeit vom Gitterebenenabstand berechnet (Kap. III). Speziell ergibt sich für das RbBr in erster Näherung, bei Vernachlässigung der Polarisation, die Gitterkonstante $\delta = 3{,}8$ Å gegenüber dem experimentellen Wert $\delta = 3{,}42$ Å. Bei Berücksichtigung der Polarisation wird sich voraussichtlich der theoretische Wert verringern. Es werden *keine* willkürlichen halbempirischen Konstanten benutzt.

Einleitung.

In der vorangehenden Note erörterte W. Lenz[1]) die Anwendbarkeit der statistischen Methode von Fermi[2]) auf Molekül- und Gitterprobleme und bemerkte, daß sich mit ihr am besten die Bildung von solchen polaren Molekülen bzw. Ionenkristallen darstellen läßt, deren Ionen im getrennten Zustand edelgasartige Elektronenverteilung aufweisen.

Für die praktische Durchführung der statistischen Behandlung solcher Probleme erweist sich die Fermi-Thomassche Differentialgleichung[3]) als ungeeignet, teils weil sie in Gebieten geringer Elektronendichte ungültig wird, vor allem aber wegen ihrer Unhandlichkeit bei nicht kugelsymmetrischer Ladungsverteilung.

Die Lösung der Thomas-Fermi-Gleichung ist *die* Dichteverteilung in einem Elektronengas, die dessen statistisch — unter Benutzung des Pauliprinzips — berechnete Energie zum Minimum macht [vgl. unten Gleichung (2)]. Das Gas kann sich dabei in einem beliebig wählbaren elektrischen Felde befinden[1]).

---

[1]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **77**, 713, 1932.

[2]) Der Vorschlag von E. Fermi (ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928) ist bekanntlich der, die Elektronenwolke eines Atoms als entartetes, dem Pauliprinzip genügendes Gas zu behandeln, das sich in dem durch seinen Kern und seine eigene Ladung erzeugten elektrischen Feld befindet.

[3]) L. H. Thomas (Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 542, 1926) und E. Fermi (l. c.) haben diese Gleichung zur Bestimmung der Eektronenverteilung im neutralen Atom hergeleitet und numerisch integriert.

Diese Äquivalenz von Thomas-Fermi-Gleichung und Minimumsforderung für die Energie ermöglicht es, die Ritzsche Näherungsmethode anzuwenden. Man kann dann den Energieausdruck (2) in Gebieten geringer Dichte, wo er voraussetzungsgemäß nicht gilt[1]), dadurch korrigieren, daß man *solche* Näherungslösungen für die Dichte wählt, die in diesen Gebieten von der Thomas-Fermi-Gleichung abweichen, dafür aber sich besser dem Verlauf der wellenmechanisch errechneten Elektronenverteilungen[2]) anpassen [vgl. unten, § 1, Gleichung (4)].

Bei diesem Vorgehen wurde es z. B. möglich, die Ladungsverteilung in positiven und negativen Ionen und neutralen Atomen nach einheitlicher Methode zu ermitteln, während es Fermi[3]) nur durch spezielle Annahmen gelang, seine Behandlungsweise des neutralen Atoms so zu modifizieren, daß er den Ladungsverlauf in *positiven* Ionen berechnen konnte[4]); sein Verfahren beschränkt sich jedoch auf die positiven Ionen, so daß eine statistische Berechnung des Ladungsverlaufs in *negativen* Ionen bisher noch nicht vorlag.

Wie schon W. Lenz[5]) hervorgehoben hat, dürfen wir erwarten, daß die statistische Behandlung die wirklichen Verhältnisse bei der *Molekülbildung* dann gut wiedergibt, wenn in den getrennten Ionen (bzw. Atomen) die äußere Schale voll besetzt ist (edelgasartige Elektronenkonfiguration). Dagegen werden sich homöopolare Moleküle nicht statistisch behandeln lassen, d. h. solche, deren Atome in der äußeren Schale nur wenige Elektronen haben, die sich bei der Molekülbildung wesentlich anders betätigen als die Rumpfelektronen.

Als erste Näherung wurde in der vorliegenden Arbeit die Energieänderung ermittelt, die beim Überschieben von zwei ungestörten atomaren Ladungswolken auftritt, und der zum Energieminimum gehörige Kernabstand bestimmt. Die Deformation der Ladungswolken der Ionen (Polarisation) wurde zunächst nicht berücksichtigt. Die Berechtigung einer solchen Näherung hat W. Lenz in der vorangehenden Note nachgewiesen[5]).

Da die Anwendbarkeit der statistischen Methode um so besser gewährleistet ist, je größer die Zahl der Elektronen ist, empfahl es sich, soweit numerische Integrationen nötig waren, sie für den Fall des Rubidium-

---

[1]) Vgl. W. Lenz (l. c. § 3). In den Gebieten geringer Dichte ist die Behandlung atomarer Elektronenwolken als Fermigas nicht mehr gerechtfertigt.
[2]) D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 111, 1927.
[3]) E. Fermi, Mem. d. real. Ac. d'Italia **8**, 1, 1930.
[4]) Wegen eines charakteristischen Unterschiedes gegenüber Fermi vgl. unten die Erläuterungen zu Fig. 2b.
[5]) l. c., § 4 u. § 5.

bromids, als des elektronenreichsten Alkalihalogenids, das im Steinsalztypus kristallisiert, durchzuführen.

Hierbei ergab sich folgendes:

Das Annähern der Ionen (bzw. Atome) und damit das Überschieben der Ladungswolken hat auf die Gesamtenergie einen doppelten Einfluß: Einerseits wird die *elektrostatische* Energie *vermindert*, wegen der Annäherung der Anionen- und Kationenladung, *aber auch* wegen der wechselseitigen Durchdringung der Elektronenwolken[1]); andererseits bewirkt die Superposition der Ladungswolken eine *Vergrößerung* der *kinetischen* Energie unseres molekularen Fermigases.

Die Abstoßungskräfte bei den Molekülen sind also[2]) *nicht* durch elektrostatische Wechselwirkungen bedingt, sondern sie entstehen — als Folge des Pauliprinzips (Fermigas) — durch das Anwachsen der kinetischen Energie bei der Durchdringung der Elektronenwolken.

Ein damit übereinstimmendes Ergebnis erhielt Hylleraas[3]) bei der wellenmechanischen Berechnung des Lithiumhydridkristalls. Die Abstoßungskräfte ergeben sich auch in diesem Falle im wesentlichen nicht aus elektrostatischen Wirkungen, sondern sie werden durch die *Austausch*integrale dargestellt, die man aus dem gleichen quantentheoretischen Prinzip erhält wie die Vergrößerung der kinetischen Energie in unserem statistischen Modell. (Nichtunterscheidbarkeit der Elektronen, Pauliprinzip.)

Für den Fall, daß wir zwei neutrale Atome sich nähern lassen, ist in dieser Näherung (ohne Polarisation) die Vermehrung der kinetischen Energie des Elektronengases dem Betrag nach immer größer als die elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Wolken — d. h. die Atome stoßen sich ab; ein Verhalten, das die durch unser statistisches Modell am besten dargestellten Edelgasatome tatsächlich zeigen.

Die hier skizzierten Betrachtungen über die Molekülbildung liefern die wichtigsten Voraussetzungen für die statistische Berechnung des *Kristallgitters*. Auch zur Bestimmung der Gitterenergie wird man in der

[1]) Erst bei äußerst geringem Kernabstand ändert der von der Ausdehnung der Elektronenwolken herrührende Anteil der elektrostatischen Energie sein Vorzeichen und bedingt dadurch eine Abstoßung; die durch das statistische Modell dargestellten Ionen und sogar die neutralen Atome mit Edelgaskonfiguration würden sich also, wenn *nur* die *elektrostatische* Wechselwirkung bestände, anziehen und ein Molekül bilden mit einem Kernabstand kleiner als ein Ångström.

[2]) Im Gegensatz zu den Ergebnissen, die A. Unsöld (ZS. f. Phys. **43**, 563, 1927) und H. Brück (ebenda **51**, 707, 1928) für einen speziellen Fall (punktförmiges Kation) erhalten haben.

[3]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **63**, 771, 1930.

ersten Näherung die ungestörten Ladungswolken aller Ionen überschieben. Die hohe Symmetrie des Kristalls läßt es, hier noch besser als bei der Behandlung des Moleküls, als gerechtfertigt erscheinen, daß in erster Näherung die Polarisation außer acht gelassen wird[1]).

Bei dieser Betrachtungsweise wird außer den allgemeinen Prinzipien der Quantentheorie allein der Gittertypus vorausgesetzt (in dem hier behandelten Falle der Steinsalztyp). Auch von dieser Voraussetzung, die der Einfachheit halber gemacht wurde, kann man sich prinzipiell befreien[2]).

Soweit numerische Rechnungen nötig waren, wurden diese wieder für den speziellen Fall des RbBr-Kristalls durchgeführt. Es ergab sich — ebenso wie beim Molekül — daß die für das Zustandekommen des Gleichgewichts wesentlichen Abstoßungskräfte durch die Vermehrung der kinetischen Energie des Fermigases bedingt sind.

Das Minimum der Gitterenergie lag bei der Gitterkonstanten

$$\delta = 3{,}8\,\text{Å}.$$

Bei Landolt-Börnstein ist als *experimenteller* Wert

$$\delta = 3{,}42\,\text{Å}$$

angegeben.

Bei der Genauigkeit des eingeschlagenen Näherungsverfahrens ist die Übereinstimmung als befriedigend anzusehen, besonders weil der errechnete Wert über dem experimentellen liegt; denn die Polarisation (van der Waalssche Kräfte) bedingt eine zusätzliche Anziehungskraft, so daß bei Mitberücksichtigung der Polarisation in der nächsten Näherung der theoretische und experimentelle Wert vermutlich noch besser übereinstimmen werden.

Der schon mehrfach erwähnte allgemeine Energieausdruck für das Fermigas[3]) sei hier der weiteren Betrachtung vorangestellt, weil er unabhängig davon ist, ob Atom, Ion, Molekül oder Kristallgitter behandelt wird:

Das Elektronengas möge sich in einem beliebig wählbaren Potentialfeld ψ und in dem Feld φ, das durch seine eigene Ladung erzeugt wird, befinden.

---

[1]) Weil sich die die Elektronenwolken deformierenden Coulombschen Kräfte der Ionenladungen weitgehend kompensieren.

[2]) Man muß zu diesem Zweck die Gitterenergien *der* Typen vergleichen, die die erforderliche Symmetrie haben, und außerdem die Stabilität bei Verrückungen der ganzen Ionengitter gegeneinander untersuchen. Dies ist nach der statistischen Methode prinzipiell möglich und wurde überschlagsweise bereits zum Teil durchgeführt.

[3]) W. Lenz, l. c.

Die Dichte der negativen Ladung ist: $-\Delta\varphi/4\pi$.
Die Zahl der Elektronen in der Volumeneinheit ist: $\Delta\varphi/4\pi e$.
Die Dichte der kinetischen Energie ist die des Fermigases:

$$\varepsilon_{\text{kin.}} = \frac{\varkappa}{4\pi} \cdot a_{\text{H}} \cdot e^{1/3} \cdot (\Delta\varphi)^{5/3}; \tag{1}$$

darin ist a_{H} der Bohrsche Wasserstoffradius und $\varkappa$ ein Zahlenfaktor:

$$a_{\text{H}} = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}; \quad \varkappa = \frac{3}{5} \cdot \left(\frac{3\pi}{8\sqrt{2}}\right)^{2/3}. \tag{1a}$$

Die Dichte der potentiellen Energie ist:

$$\varepsilon_{\text{pot.}} = -(\psi + \tfrac{1}{2}\varphi) \cdot \Delta\varphi.$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ wurde hinzugefügt, um in bekannter Weise zu vermeiden, daß die Wirkung der Elektronen aufeinander doppelt gezählt wird. Durch Integration über den ganzen Raum erhalten wir die gesamte Energie:

$$E = \int \frac{d\tau}{4\pi} \{-(\psi + \tfrac{1}{2}\varphi) \cdot \Delta\varphi + \varkappa \cdot e^{1/3} \cdot a_{\text{H}} \cdot (\Delta\varphi)^{5/3}\}. \tag{2}$$

Kap. I: Neutrales Atom, positive und negative Ionen, mit der Kernladung Z und der Elektronenzahl N.

§ 1. Wahl der approximierenden Funktionen und Minimumsforderung. Im Gegensatz zu den näherungsweisen Integrationen der Wellengleichung [etwa nach Hartree[1])], die für jedes Elektron eine seinem Quantenzustand entsprechende Lösung angeben, werden bei der statistischen Methode alle Elektronen in der gleichen Weise behandelt. Wir werden deshalb solche Atome mit ihr nicht darstellen können, bei denen in der äußeren Schale nur ein Elektron sitzt, das viel lockerer gebunden ist als die Rumpfelektronen. Am besten wird durch die statistische Behandlung der Ladungsverlauf solcher Atome und Ionen wiedergegeben, deren äußere Schale voll besetzt ist. (Edelgase, negative Ionen der Halogene usw.) In diesen Atomen bzw. Ionen sind nach der Wellenmechanik die Elektronen kugelsymmetrisch verteilt[2]). Wir haben deshalb auch bei unserer Behandlung den Verlauf der Dichte als kugelsymmetrisch angenommen.

Der Dichteverlauf wird durch die Forderungen bestimmt, daß er die Gesamtenergie des Elektronengases (2) zum Minimum machen und daß das räumliche Integral über die Dichte den Wert $N \cdot e$ ergeben soll.

---

[1]) l. c.
[2]) A. Unsöld, Ann. d. Phys. **82**, 355, 1927.

Wie in der Einleitung bemerkt, wird in der vorliegenden Arbeit dieses Variationsproblem mit der direkten Näherungsmethode (nach Ritz) gelöst, d. h. die Dichte $\Delta\varphi$ wird nach einer zweckmäßig gewählten Folge von Funktionen $f_\nu(r)$ entwickelt:

$$\Delta\varphi = \sum_\nu c_\nu \cdot f_\nu(r) \tag{3}$$

und die Koeffizienten c_ν so bestimmt, daß sie die Energie zum Minimum machen.

Bei dieser Behandlungsweise kann man für das Gebiet geringer Dichte eine bessere Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Wellenmechanik dadurch erreichen, daß man den approximierenden Funktionen $f_\nu(r)$ dort einen geeigneten Verlauf vorschreibt (exponentiellen Abfall). Für diese Funktionen $f_\nu(r)$, die prinzipiell beliebig gewählt werden können[1]), wurden zunächst versuchsweise verschiedene Darstellungen gewählt. Ein möglichst schnelles Anpassen der aufeinander folgenden Näherungen an den Hartreeschen Ladungsverlauf in allen Bereichen des Atoms wurde durch die folgenden Ansätze erreicht:

I. In großer Entfernung vom Kern exponentieller Abfall. Dieser Ansatz sichert die Übereinstimmung mit der wellenmechanischen Dichte in den äußeren Bezirken der Atome (bzw. Ionen).

II. Bei $r = 0$ dasselbe Verhalten, wie es die Lösung der Thomas-Fermi-Gleichung zeigt, nämlich Unendlichwerden wie $r^{-3/2}$. Dann liegt der Verlauf der Dichte bei $r = 0$ zwischen dem, der sich aus der Schrödingergleichung ergibt ($\Delta\varphi \to$ const bei $r = 0$), und dem, der aus der Diracschen relativistischen Gleichung folgt ($\Delta\varphi$ geht wie r^{-2}).

III. Als unabhängige Variable wurde $x = \sqrt{r/\lambda}$ gewählt, d. h. $r = \lambda \cdot x^2$; die Konstante λ hat die Dimension einer Länge und ist so zu wählen, daß sie die Energie zum Minimum macht. Dadurch wurde folgendes erreicht:

Will man aus der Dichte $\Delta\varphi$ das in (2) auftretende Potential φ durch zweimalige Integration gewinnen, so stößt man wegen der Wurzel $r^{-3/2}$ auf unangenehme rechnerische Schwierigkeiten; die Wurzel wird dadurch beseitigt, daß man x als unabhängige Variable wählt.

Weiter ergibt sich bei dieser Wahl, daß die einfachste Näherung, in der λ die einzige für die Minimumsforderung verfügbare Konstante ist,

---

[1]) Natürlich müssen sie an den Grenzen des Integrationsgebietes die gleichen Bedingungen wie die Dichte erfüllen, d. h.
bei $r = 0$ kein zu starkes Unendlichwerden und
bei $r = \infty$ Nullwerden in ausreichend hoher Ordnung.

schon ein viel besseres Anschmiegen an die Hartreesche Elektronenverteilung zeigt als alle anderen versuchsweise gewählten Ansätze von ähnlich einfachem Typus.

Schließlich bedingt die Form, in der die Konstante λ auftritt, daß das Virialtheorem für das statistische Atommodell bereits in jeder der gewählten Näherungen erfüllt ist (vgl. unten, letzten Absatz von § 1).

IV. Der nach I. und II. immer gleichgewählte Faktor const. $x^{-3} \cdot e^{-x}$ wurde mit einem Polynom multipliziert, das in den aufeinander folgenden Näherungen jedesmal höhere Potenzen von x enthielt, und zwar in der Form $\{1 + c_1 x + c_2 x^2 + \cdots\}^3$. Daß das ganze Polynom in die dritte Potenz erhoben wird, ist für die praktische Durchführbarkeit der Rechnungen äußerst wichtig; der Ausdruck $(\Delta\varphi)^{5/3}$ in der kinetischen Energie [Gleichung (2)] und ebenso die Wurzel $(\psi + \varphi)^{3/2}$ in der Thomas-Fermi-Gleichung machten ihre Anwendung so unhandlich; durch die Wahl der dritten Potenz wird bei der direkten Methode die Wurzel beseitigt und dadurch erreicht, daß die Integrationen in (2) sich alle ohne weiteres ausführen lassen.

Die Approximationen für die Dichte haben demnach die Gestalt:

$$r = \lambda \cdot x^3; \quad \Delta\varphi = \frac{N e}{A} \frac{e^{-x}}{x^3} \cdot \left(\sum_{\nu=0}^{n} c_\nu x^\nu \right)^3 . \tag{4}$$

$n = 0, 1, 2, \ldots$ in der nullten, ersten, usw. Näherung. Die Forderung, daß die Energie (2) ein Minimum sein soll:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = 0; \qquad \frac{\partial E}{\partial c_\nu} = 0, \tag{5}$$

liefert zur Bestimmung von λ und den c_ν gerade so viele Gleichungen, wie die Anzahl dieser Konstanten beträgt. Die Konstante c_0 können wir willkürlich gleich 1 setzen; die Konstante A ist dadurch festgelegt, daß das Integral über die Dichte gleich $N \cdot e$ ist:

$$A = \lambda^3 \cdot 2 \cdot \int_0^\infty d x \cdot x^5 \cdot \frac{e^{-x}}{x^3} \cdot \left(\sum_{\nu=0}^{n} c_\nu \cdot x^\nu \right)^3 = \lambda^3 \cdot P_0 . \tag{5a}$$

P_0 ist ein Polynom, in den c_ν [vgl. z. B. unten Gleichung (11)]. Das Potential φ erhält man aus der Dichte $\Delta\varphi$ durch zweimalige Integration:

$$\varphi = -\frac{N e}{r} \cdot (1 - g(x)) \quad \text{mit} \quad g(x) = e^{-x} \cdot \sum_{\mu=0}^{3n+1} a_\mu x^\mu . \tag{6}$$

Die Koeffizienten a_μ sind aus den c_ν zu berechnen [vgl. z. B. unten Gleichung (11a)].

$N \cdot e \cdot g(x)$ bedeutet im neutralen Atom die bei dem Radius $r = \lambda \cdot x^2$ wirksame Kernladung, da nach (6) die Elektronenwolke an dieser Stelle den Kern um den Betrag $N \cdot e \cdot [1 - g(x)]$ abschirmt. Für Ionen, in denen N von Z verschieden ist, bedeutet $N \cdot g(x)$ die um die Ionenladung reduzierte wirksame Kernladung.

Die Werte (4) und (6) kann man in die Gleichung (2) für die Energie einsetzen und die Integrationen ausführen. Wir schreiben noch zur Abkürzung:

für die potentielle Energie der Elektronen im Felde des Kerns:

$$\int_{v=0}^{\infty} \Delta\varphi \cdot \psi \cdot r^2 \cdot dr = \int_{v=0}^{\infty} \Delta\varphi \cdot \frac{Ze}{r} \cdot r^2 \cdot dr = Z \cdot N \cdot \frac{e^2}{\lambda} \cdot P_1(c_v), \quad (7\,a)$$

für die potentielle Energie der Elektronenwolke in ihrem eigenen Felde:

$$-\frac{1}{2} \cdot \int_{v=0}^{\infty} \Delta\varphi \cdot \varphi \cdot r^2 \cdot dr = \frac{1}{2} \cdot \int_{v=0}^{\infty} \left[\frac{d}{dr}(r\varphi)\right]^2 \cdot dr^{1}) = N^2 \cdot \frac{e^2}{\lambda} \cdot P_2(c_v) \quad (7\,b)$$

und für die kinetische Energie:

$$\varkappa \cdot e^{1/3} \cdot a_H \cdot \int_{v}^{\infty} (\Delta\varphi)^{5/3} \cdot r^2 \cdot dr = N^{5/3} \cdot a_H \cdot \frac{e^2}{\lambda^2} \cdot P_3(c_v). \quad (7\,c)$$

Es empfiehlt sich, hieraus noch die Kombinationen zu bilden:

$$F_1 = \frac{N}{Z} \cdot P_1 - \left(\frac{N}{Z}\right)^2 \cdot P_2 \quad \text{und} \quad F_2 = \left(\frac{N}{Z}\right)^{5/3} \cdot P_3. \quad (7\,d)$$

P_1, P_2, P_3 hängen in einfacher Weise von den c_v ab; sie sind von λ, Z und N unabhängig.

Mit diesen Abkürzungen erhalten wir aus Gleichung (2) für die Energie den Ausdruck:

$$E = -\frac{(Ze)^2}{\lambda} \cdot F_1 + \frac{(Ze)^2}{\lambda^2} \cdot \frac{a_H}{Z^{1/3}} \cdot F_2. \quad (8)$$

Aus der Minimumsforderung $\partial E/\partial\lambda = 0$ folgt:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{Z^{1/3}}{a_H} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{F_1}{F_2}. \quad (9)$$

Diesen Wert von λ können wir in die Gleichung (8) für die Energie einsetzen:

$$E = Z^{7/3} \cdot \frac{e^2}{a_H} \cdot \left[-\frac{1}{2} \cdot \frac{F_1^2}{F_2} + \frac{1}{4} \cdot \frac{F_1^2}{F_2}\right] = -\frac{1}{4} \cdot Z^{7/3} \cdot \frac{e^2}{a_H} \cdot \frac{F_1^2}{F_2}. \quad (10)$$

[1]) Das zweite Integral folgt aus dem ersten durch partielle Integration. Diese Umformung war für die numerischen Rechnungen zweckmäßig.

Statt die Gleichungen (5) aufzulösen, können wir jetzt die Konstanten c_ν auch so bestimmen, daß sie den Ausdruck $-F_1^2 \cdot F_2^{-1}$ zum Minimum machen, und der Konstanten λ den Wert (9) geben.

Die Figuren 2 (siehe unten) enthalten die Ergebnisse der verschiedenen Näherungen in der numerischen Durchführung.

Der Ausdruck $-F_1^2 \cdot F_2^{-1}$ enthält die Ordnungszahl nur in der Form N/Z; für das neutrale Atom ist die Lösung von (5) also universell für das ganze periodische System; bei Ionen ($N \neq Z$) hängen die c_ν von der Ordnungszahl ab.

Es sei noch angemerkt, daß in der Gleichung (10) für die Energie der erste Term in der Klammer die potentielle, der zweite Term die kinetische Energie darstellt. Durch die Forderung $\partial E/\partial \lambda = 0$ wird also erreicht, daß im Fermiatom und -ion die potentielle Energie negativ gleich der doppelten kinetischen Energie ist, und zwar bereits bei jeder Approximation durch Funktionen vom Typus (4). Dieser Satz ist für das wellenmechanische Atom mit Hilfe des quantentheoretischen Virialtheorems nachgewiesen worden[1]).

§ 2. Numerische Durchführung. In der nullten Näherung sind alle $c_\nu = 0$, und wir behalten λ als einzige verfügbare Konstante, die wir durch die Minimumsforderung zu bestimmen haben.

Die P_i (Gleichung 7) reduzieren sich auf die Konstanten:

$$P_0 = 4; \quad P_1 = 0{,}5; \quad P_2 = 0{,}0625; \quad P_3 = 0{,}006325.$$

Für das neutrale Atom folgt mit diesen Werten aus (7), (9) und (10)

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{Z^{1/3}}{a_H} \cdot 3{,}458; \qquad E = -Z^{7/3} \cdot \frac{e^2}{a_H} \cdot 0{,}756.$$

In der nächsten Näherung ist c_1 eine weitere verfügbare Konstante neben λ.

Für den Normierungsfaktor P_0 aus Gleichung (5a) erhalten wir:

$$P_0 = 2 \cdot \sum_{n=0}^{3} \binom{3}{n} \cdot (n+2)! \cdot c_1^n; \tag{11}$$

die Koeffizienten der wirksamen Kernladung $g(x)$ [Gleichung (6)] sind

$$\left.\begin{aligned} a_0 = a_1 = 1;\ a_2 = \frac{4}{P_0}(27 c_1^3 + 15 c_1^2 + 3 c_1);\ a_3 = \frac{4}{P_0}(7 c_1^3 + 3 c_1^2);\\ a_4 = \frac{4}{P_0}(c_1^3). \end{aligned}\right\} \tag{11a}$$

---

[1]) A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband S. 292.

P_1, P_2, P_3 hängen in entsprechender Weise von c_1 ab und lassen sich leicht für verschiedene Werte von c_1 berechnen.

In der Fig. 1 ist die Energie (10) als Funktion von c_1 aufgetragen. Man erkennt, daß sie außerordentlich unempfindlich gegen die Wahl von c_1 ist; beim Durchlaufen der Werte $c_1 = 0{,}24$ bis $c_1 = 0{,}29$ schwankt der Betrag der Energie um weniger als $2\,^0/_{00}$. Es war deshalb nötig, die P_i sehr genau zu ermitteln. Die numerischen Rechnungen wurden auf einer achtstelligen Rechenmaschine ausgeführt.

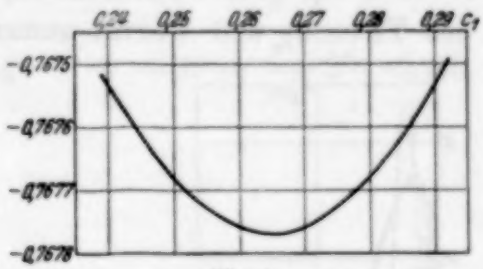


Fig. 1.
Energie des atomaren Fermigases als Funktion von c_1.
Abszisse: c_1 von 0,24 bis 0,29.
Ordinate: Energie in den Einheiten $Z^{7/3}\,e^2/a_H$.

Weil bei Ionen F_1 und F_2 [Gleichung (7d)] noch von der Ordnungszahl abhängen, liegt das Minimum der Energie für diese bei etwas verschobenen Werten von c_1. Seine Lage wurde für mehrere Werte des Ionisationsgrades $1/Z \cdot (Z - N)$ in derselben Weise bestimmt wie beim neutralen Atom. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 1.

	Z	N	$\frac{Z-N}{Z}$	c_1	$\frac{1}{\lambda}$
Na^+	11	10	0,090 909	0,298	12,87
K^+	19	18	0,052 632	0,285	12,04
Rb^+	37	36	0,027 027	0,275	11,47
Neutrales Atom . .	—	—	0	0,265	10,91
Br^-	35	36	— 0,028 57	0,254	10,33
Cl^-	17	18	— 0,058 83	0,243	9,76

Für andere Ionen lassen sich die Werte von c_1 und λ durch Interpolation ermitteln.

In der nächsten Näherung hängt der Ausdruck $F_1^2 \cdot F_2^{-1}$ von zwei Konstanten c_1 und c_2 ab. Das Minimum wurde in analoger Weise, wie in der ersten Näherung, bestimmt; es lag bei dem Wertepaar:

$$c_2 = 0,$$
$$c_1 \text{ wie in der ersten Näherung.}$$

Es würde also erst ein Ansatz mit drei Konstanten neben λ einen Fortschritt gegenüber der ersten Näherung bedeuten.

In der Fig. 2 ist der Verlauf der Elektronendichte in den verschiedenen Näherungen und zum Vergleich auch der Verlauf nach Hartree und Fermi aufgetragen.

Aus Fig. 2b ist zu entnehmen, daß der Ladungsverlauf — – – — – – —, den Thomas und Fermi numerisch unter durchgängiger Benutzung der Differentialgleichung erhielten, bei großen Radien viel zu langsam abfällt. Dagegen erhielten wir durch die Abänderung der statistischen Methode in dem Gebiet, in dem ihre Anwendung nicht mehr zulässig ist, den Ladungsverlauf — – – — – – —, der bereits in der ersten Näherung die wirklichen Verhältnisse besser wiedergibt.

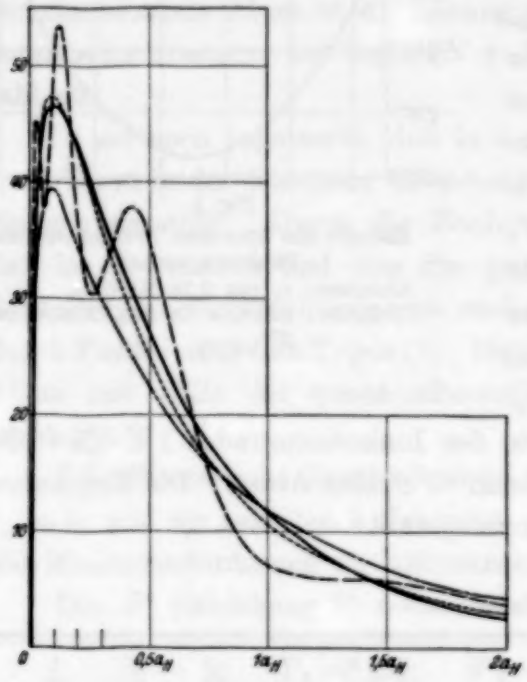


Fig. 2a.

Radiale Elektronendichte des Rb^+ im inneren Teil des Ions, $r < 2\,a_H$.

Abszisse: Abstand vom Kern in Wasserstoffradien.

Ordinate: Radiale Elektronendichte: $r^2 \cdot \Delta\varphi/e$.

—·—·— Nullte Näherung nach dem Ritzschen Verfahren.

——— Erste und zweite Näherung.

– – – – – Nach Hartree.

- - - - - - - - - - - - - Fermis numerische Lösung.

Weiter zeigt ein Vergleich von Fermis numerischen Lösungen für Atom und Ion, daß die ganze negative Ladung, die im Atom mehr vorhanden ist als im Ion, weit außen an das Atom angelagert wird. Bei unserer direkten Behandlung des Variationsproblems erhielten wir dagegen Elektronenverteilungen, die in dem Gebiet zwischen $r = 1{,}5\,a_H$ und $r = 3{,}5\,a_H$ merklich voneinander verschieden sind; die hinzutretende Ladung wird also im Atom verteilt über das Gebiet der N-Schale (= letztes, schwach erkennbares Maximum im Hartreeschen Ladungsverlauf), wie man erwarten sollte[1]).

[1]) Zur Verdeutlichung sei bemerkt, daß die statistische Methode nur den Unterschied zwischen der Ladungsverteilung eines neutralen Edelgasatoms und der eines kugelförmig symmetrisierten Edelgasions wiedergeben kann, wobei jeweils eine Verminderung der Elektronendichte in der ganzen äußeren Schale (z. B. oben in der N-Schale) auftritt. Diesem Sachverhalt wird die Lösung von Fermi nicht gerecht.

Zum weiteren Vergleich mit der numerischen Methode von Thomas und Fermi seien noch die Werte der Gesamtenergie des neutralen Atoms angegeben:

In der nullten Näherung hatten wir erhalten: $-E = \frac{e^2}{a_H} \cdot Z^{7/3} \cdot 0{,}756.$

In der ersten und zweiten Näherung: $-E = \frac{e^2}{a_H} \cdot Z^{7/3} \cdot 0{,}768.$

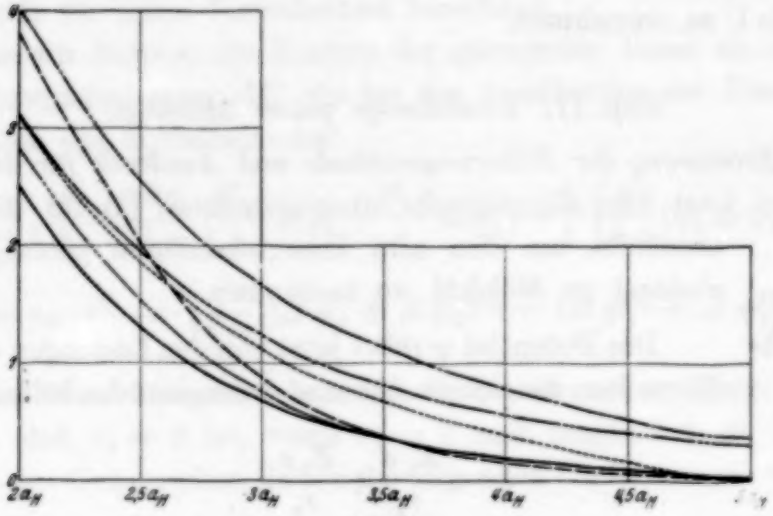


Fig. 2b.
Radiale Elektronendichte des Rb^+ und des neutralen Atoms in dem äußeren Gebiet, $r > 2a_H$. Koordinaten wie in Fig. 2a, Maßstab der Ordinate verzehnfacht.

——·——·—— Rb^+ nullte Näherung.
———————— Rb^+ erste und zweite Näherung.
– – – – – – – – Rb^+ nach Hartree.
---------- Rb^+ Fermis numerische Lösung.
——·—·—·— } Neutrales Atom Ordnungszahl 37 { erste und zweite Näherung.
——·——·—— } Neutrales Atom Ordnungszahl 37 { Fermis numerische Lösung.

Milne[1]) hat nach der von Thomas ermittelten Ladungsverteilung die elektrostatische Energie des neutralen Atoms berechnet; unter Benutzung des bei ihm für das Fermigas nicht bewiesenen Virialtheorems fand er für die gesamte Energie des Atoms

$$-E = \frac{e^2}{a_H} \cdot Z^{7/3} \cdot 0{,}615.$$

Später stellte sich heraus[2]), daß der Thomassche Ladungsverlauf bei $r = 0$ ungenau war. Berechnet man die Energie in der Weise von Milne unter Benutzung der Fermischen numerischen Lösung, so erhält man

$$-E = \frac{e^2}{a_H} \cdot Z^{7/3} \cdot 0{,}772.$$

[1]) E. A. Milne, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 794, 1927.
[2]) E. B. Baker, Phys. Rev. **36**, 630, 1930.

Die Energie, die wir mit Hilfe der Ritzschen Methode ermittelt haben, stimmt also schon in der ersten Näherung mit dem Wert recht gut überein, der sich aus der Integration der Thomas-Fermi-Gleichung ergibt[1]).

Im folgenden haben wir immer die Ergebnisse der ersten, bzw. der damit identischen zweiten Näherung benutzt. Dichte und Potential sind in den Gleichungen (4) und (6), die Konstanten λ, P und a_μ in den Gleichungen (9) und (11) angegeben; die Werte von c_ν und λ sind aus der Tabelle 1 zu entnehmen.

Kap. II: Zweiatomige polare Moleküle.

§ 3. Erörterung der Näherungsmethode und Ausdruck für die Energie.

Wir wollen jetzt den allgemeinen Integralausdruck (2) für die Energie ermitteln, um den zum Energieminimum gehörigen Kernabstand im Molekül zu bestimmen.

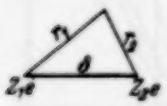


Fig. 3.

Das Potential φ rührt jetzt von den Ladungen der beiden Kerne her, die sich im Abstand δ voneinander befinden sollen:

$$\varphi = \frac{Z_1 e}{r_1} + \frac{Z_2 e}{r_2}, \tag{12a}$$

r_1 bzw. r_2 ist der Abstand eines Punktes vom Kern 1 bzw. vom Kern 2. $-\Delta\varphi/4\pi$ ist die Dichte der gesamten negativen Ladung im Molekül und φ das Potential, das diese Ladungswolke erzeugt.

Zu der Energie (2) des molekularen Fermigases tritt noch die Coulombsche Energie der beiden Kerne hinzu, so daß wir für die Energie des Moleküls den Ausdruck erhalten:

$$E = Z_1 Z_2 \frac{e^2}{\delta} - \int \frac{d\tau}{4\pi}\left(\frac{Z_1 e}{r_1} + \frac{Z_2 e}{r_2} + \frac{1}{2}\varphi\right)\cdot\Delta\varphi + a_H e^{1/3}\varkappa\cdot\int\frac{d\tau}{4\pi}(\Delta\varphi)^{5/3}. \tag{12}$$

Unsere Aufgabe ist, die Elektronenverteilung $\Delta\varphi$ zunächst bei beliebigem, festgehaltenem Kernabstand so zu bestimmen, daß die Energie (2) des Elektronengases ein Minimum wird, und *dann* denjenigen Kernabstand aufzusuchen, der zu dem kleinsten Wert (12) der Gesamtenergie des Moleküls gehört.

---

[1]) Diesem Ergebnis ist wohl freilich kein großes Gewicht beizulegen, da erfahrungsgemäß bei der Ritzschen Methode das zu variierende Integral seinen Minimalwert viel schneller annimmt, als sich die approximierenden Funktionen den Extremalen anschmiegen.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurde als erste Näherung die Deformation der Ionen außer acht gelassen und für $\Delta\varphi$ die in § 2 ermittelte Ladungsverteilung zugrunde gelegt:

$$\left.\begin{aligned}\Delta\varphi &= \Delta\varphi_1(r_1) + \Delta\varphi_2(r_2)\\ \varphi &= \varphi_1(r_1) + \varphi_2(r_2)\end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Bei dieser Näherung können wir also gleich die Gesamtenergie (12) des Moleküls für jeden Kernabstand berechnen.

Ziehen wir hiervon die Energie der getrennten Ionen ab, so erhalten wir die Energieänderung ΔE, die bei der Annäherung der Ionen auftritt, als Funktion des Kernabstandes:

$$\Delta E = Z_1 Z_2 \frac{e^2}{\delta} - \int\frac{d\tau}{4\pi}\cdot\left(\frac{Z_1 e}{r_1}\Delta\varphi_2 + \frac{Z_2 e}{r_2}\Delta\varphi_1\right) - \frac{1}{2}\cdot\int\frac{d\tau}{4\pi}(\varphi_1\Delta\varphi_2 + \varphi_2\Delta\varphi_1)$$
$$+ a_H\cdot e^{1/3}\cdot\varkappa\cdot\int\frac{d\tau}{4\pi}[(\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2)^{5/3} - (\Delta\varphi_1^{5/3} + \Delta\varphi_2^{5/3})]. \tag{14}$$

Die meisten dieser Integrale lassen sich direkt auswerten: Wenn wir berücksichtigen, daß $r_2 = \delta$ ist, wenn $r_1 = 0$ und umgekehrt, so können wir mit Hilfe des Greenschen Satzes die folgenden Umformungen vornehmen:

$$\int\frac{d\tau}{4\pi}\cdot\frac{Z_2 e}{r_2}\cdot\Delta\varphi_1 = Z_2 e\cdot\varphi_1(\delta)^{1}). \tag{14a}$$

Dies ist auch physikalisch evident; das Integral auf der linken Seite ist die potentielle Energie der Elektronenwolke des ersten Atoms im Felde des zweiten Kerns, die rechte Seite ist die potentielle Energie dieses Kerns in dem Felde, das durch die Elektronenwolke des ersten Atoms erzeugt wird.

Ebenso ergibt sich, wenn man die Gleichung (6) berücksichtigt:

$$\int\frac{d\tau}{4\pi}\cdot\frac{Z_1 e}{r_1}\cdot\Delta\varphi_2 = -Z_1 N_2\cdot\frac{e^2}{\delta}\cdot[1 - g_2(\alpha_2)] \quad\text{mit}\quad \alpha_2 = \sqrt{\frac{\delta}{\lambda_2}}\cdot \tag{14b}$$

$g_2(\alpha_2)$ ist eine Abkürzung für $g_2(x_2)$ an der Stelle $r_2 = \lambda_2\cdot x_2^2 = \delta$ [vgl. oben Gleichung (6)].

---

[1]) $\int\limits_{\text{Raum}} d\tau\,(\psi_2\Delta\varphi_1 - \varphi_1\Delta\psi_2) = \int\limits_{\text{Oberflächen}} d0\cdot(\psi_2\,\mathrm{grad}_n\varphi_1 - \varphi_1\cdot\mathrm{grad}_n\psi_2)$.

Zu integrieren ist links über den ganzen Raum mit Ausschluß der kleinen Kugel um $r_1 = 0$ und $r_2 = 0$, rechts über die Oberflächen dieser Kugeln und über die Oberfläche $r_1 = r_2 = \infty$. Im zugelassenen Gebiet ist $\Delta\psi_2 = Z_2 e\,.\,\Delta(1/r_2) = 0$. Die Oberflächenintegrale verschwinden alle bis auf das Integral über $\varphi_1\,\mathrm{grad}_n\,\psi_2$ integriert über die Kugelfläche um $r_2 = 0$, dieses liefert den Wert $4\pi\varphi_1(\delta)\,.\,Z_2 e$.

Weiter folgt, wenn wir den Wert (6) von φ berücksichtigen:

$$\int\frac{d\tau}{4\pi}\cdot\varphi_1\cdot\Delta\varphi_2=-\int\frac{d\tau}{4\pi}\cdot\Delta\varphi_2\frac{N_1 e}{r_1}+\int\frac{d\tau}{4\pi}\cdot\Delta\varphi_2\frac{N_1 e}{r_1}g_1(x_1). \quad (14\,c)$$

Mit dem ersten der Integrale auf der rechten Seite können wir die gleiche Greensche Umformung vornehmen wie oben; das zweite Integral läßt sich wohl kaum anders als numerisch auswerten. Schließlich folgt durch partielle Integration

$$\int\frac{d\tau}{4\pi}\cdot\varphi_1\cdot\Delta\varphi_2=\int\frac{d\tau}{4\pi}\Delta\varphi_1\cdot\varphi_2. \quad (14\,d)$$

Mit diesen Umformungen ergibt sich aus (14) der Energieausdruck:

$$\Delta E=W_1+W_2+W_3+W_4, \quad (15)$$

mit:

$$W_1=\frac{e^2}{\delta}\cdot[Z_1Z_2-(Z_1N_2+Z_2N_1)+N_1N_2],$$

$$W_2=\frac{e^2}{\delta}\cdot[Z_1N_2g_2(\alpha_2)+Z_2N_1g_1(\alpha_1)];\ \text{mit}\ \alpha_i=\sqrt{\frac{\delta}{\lambda_i}},$$

$$W_3=-\frac{e^2}{\delta}\cdot N_1N_2\cdot\left[g_2(\alpha_2)+\delta\cdot\int\frac{d\tau}{4\pi}\cdot\frac{g_1(x_1)}{r_1}\cdot\frac{\Delta\varphi_2}{N_2e}\right],$$

$$W_4=a_H\cdot e^{1/3}\cdot\varkappa\cdot\int\frac{d\tau}{4\pi}\cdot\{(\Delta\varphi_1+\Delta\varphi_2)^{5/3}-(\Delta\varphi_1^{5/3}+\Delta\varphi_2^{5/3})\}.$$

§ 4. Diskussion des Energieausdrucks und Ergebnisse. Die vier Terme in Gleichung (15) haben die folgende physikalische Bedeutung:

I. W_1 ist die Coulombsche Energie der Kationen- und Anionenladung; setzt man die Ladung des ersten z_1, die des zweiten $-z_2$ ($Z_1=N_1+z_1$), so ist $W_1=-z_1z_2\cdot e^2/\delta$.

II. Bei Annäherung der Ionen dringt der Kern des ersten Ions in die Ladungswolke des zweiten ein (und umgekehrt); die Wolke schirmt dann ihren Kern nicht mehr völlig ab, und der eindringende Kern wird mit der (um die Ionenladung reduzierten) wirksamen Kernladung N_2g_2 abgestoßen. Von dieser Erscheinung rührt das positive Glied W_2 her.

III. Wenn die Ladungswolken sich gegenseitig überdecken, so stoßen sie sich nicht mehr mit der Kraft $N_1N_2\cdot e^2/\delta$ ab, denn die einander überlagerten Teile der Ladungen tragen nichts mehr zur Abstoßung im Molekül bei. Dieser Effekt liefert das negative Glied W_3 (die Unsymmetrie in den Indizes 1 und 2 hat ihren Grund nur darin, daß die Greenschen Umformungen nicht in symmetrischer Weise vorgenommen sind).

IV. W_4 ist die Änderung der kinetischen Energie. Da die zu den beiden Ionen gehörigen Elektronen voneinander nicht zu unterscheiden sind, entsteht beim Überschieben der beiden Ladungswolken ein Elektronengas von der Dichte $(\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2)\cdot 1/4\pi$. Durch Anwendung des Pauliprinzips auf dieses Gas hatten wir für seine kinetische Energie die Darstellung const. $(\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2)^{5/3}$ gewonnen [Gleichung (1)]; ziehen wir hiervon die kinetische Energie der weit getrennten Elektronenwolken ab, so erhalten wir den Term W_4.

In der Energieänderung ΔE [Gleichung (15)] sind g_1 und g_2 nach (6) und (11) zu berechnen; die Integrale in W_3 und W_4 wurden bei mehreren Kernabständen δ für den Fall des RbBr durch Planimetrieren ausgewertet (vgl. unten § 7). Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefaßt:

Tabelle 2.

	$\delta = 4\,a_H$	$\delta = 5\,a_H$	$\delta = 7\,a_H$	$\delta = 9\,a_H$
$\frac{\delta}{e^2}\cdot W_2$	3,43	1,16	0,167	0,013
$\frac{\delta}{e^2}\cdot W_3$	— 4,20	— 1,42	— 0,200	— 0,018
$\frac{\delta}{e^2}\cdot(W_2 + W_3)$ . . . el. st. Gesamtwirkung	— 0,77	— 0,26	— 0,033	— 0,005
$\frac{\delta}{e^2}\cdot W_4$ . . . . . kinet. Energieänderung	1,97	0,62	0,089	0,015
$\frac{\delta}{e^2}\cdot(W_2 + W_3 + W_4)$	1,20	0,36	0,056	0,010

$(W_2 + W_3 + W_4)$ ist der Teil der Wechselwirkungsenergie, der durch die Ausdehnung der atomaren Elektronenwolken bedingt ist. Bei neutralen Atomen ist dies die einzige Wechselwirkung $(W_1 = 0)$; bei Ionen tritt noch die Coulombsche Energie der Ionenladungen hinzu.

Zunächst zeigt der Vergleich der beiden elektrostatischen Terme W_2 und W_3, daß die durch das Eintauchen jedes Kerns in die Ladungswolke des anderen Ions bedingte Abstoßung W_2 geringer ist als die Anziehung W_3, die sich aus der Durchdringung der beiden Ladungswolken ergibt[1]).

[1]) Anschaulich, ohne Rechnungen, kann man sich diesen Sachverhalt folgendermaßen klarmachen: Wir nehmen an, daß die beiden Atome einen endlichen Radius r_0 haben; nähern sie sich bis zu einem Abstand $\delta > r_0$, so wirkt

Die Abstoßungskräfte im Molekül können deshalb nicht durch einen elektrostatischen Effekt hervorgerufen sein, zum mindesten, solange man nicht eines der Ionen als punktförmig behandeln kann[1]). Daß aber auch in diesem speziellen Falle punktförmigen Kations die Abstoßungskräfte im Kristallgitter im wesentlichen nicht durch elektrostatische Wechselwirkungen bedingt sind, hat die wellenmechanische Berechnung des Lithiumhydridkristalls durch Hylleraas[2]) ergeben.

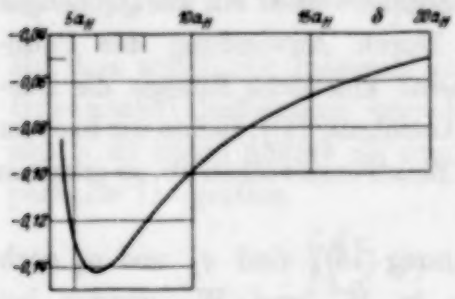


Fig. 4.
Energie des RbBr-Moleküls als Funktion des Kernabstandes.
Abszisse: Kernabstand in Wasserstoffradien.
Ordinate: Energie in den Einheiten e^2/a_H.

Aus der Tabelle 2 ist weiter ersichtlich, daß der durch das Pauliprinzip bestimmte Term W_4 die elektrostatische Anziehung $(W_2 + W_3)$ überwiegt; wir müssen ihn als denjenigen ansehen, der die Abstoßungskräfte im Molekül charakterisiert.

In der Fig. 4 ist die Energieänderung ΔE [Gleichung (15)] als Funktion des Kernabstandes δ aufgetragen.

Das Minimum der Energie liegt bei $\delta = 5{,}9\, a_H = 3{,}1$ Å[3]).

Kap. III: Gitterkräfte und Gitterkonstante von Ionenkristallen.

§ 5. Energie des Gitters. Zur Untersuchung der Gitterkräfte und zur Bestimmung des Gitterabstands in der Gleichgewichtslage knöpfen wir wieder an die Gleichung (2) für die Energie des Fermigases an. Bei Vernachlässigung der Polarisation erhalten wir als Verallgemeinerung der

---

auf jeden Kern noch die ganze Elektronenwolke des anderen Atoms (d. h. $W_2 = 0$), während die Anziehung W_3, die von der Durchdringung der Wolken herrührt, bereits wirksam ist. Erst wenn die Atome sich soweit genähert haben ($\delta < r_0$), daß ein Kern wesentlich in die Ladungswolke des anderen Atoms eindringt, wird der Abstoßungseffekt W_2 von Null verschieden werden und bei sehr kleinen Kernabständen die Anziehung W_3 überwiegen.

[1]) Für den Fall punktförmigen Kations haben Unsöld und Brück (l. c.) den elektrostatischen Effekt, der beim Eintauchen des Kations in die Ladungswolke des Anions auftritt, zur Erklärung der Gitterkräfte heranzuziehen versucht.

[2]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **63**, 771, 1930.

[3]) Zum Vergleich mit der Erfahrung eignet sich dieser Wert weniger gut als der unten berechnete Ionenabstand im Kristallgitter, da die experimentellen Daten des RbBr im Dampf nicht genau bekannt sind, und weil sich weiterhin die Vernachlässigung der Polarisation bei der Berechnung des RbBr-Kristalls besser rechtfertigen läßt als für das Molekül.

Ansätze (12) und (13) des vorigen Kapitels für die Energieänderung U, die bei der Bildung des Gitters aus den freien Ionen auftritt, die folgende Darstellung:

Das Potential φ rührt von den Kernen sämtlicher Ionen her, die in irgendeiner Weise numeriert sein mögen.

$$\varphi = \frac{Z_1 e}{r_1} + \frac{Z_2 e}{r_2} + \frac{Z_3 e}{r_3} + \cdots \tag{16a}$$

r_i ist der Abstand irgendeines Punktes vom i-ten Kern; und mit r_{ik} soll im folgenden der Abstand des i-ten und k-ten Kernes voneinander bezeichnet werden.

Die Elektronendichte $\Delta\varphi$ wird in der angenommenen Näherung durch

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_1(r_1) + \Delta\varphi_2(r_2) + \Delta\varphi_3(r_3) + \cdots \tag{16b}$$

dargestellt, und das Potential φ, das die Elektronen erzeugen, durch:

$$\varphi = \varphi_1(r_1) + \varphi_2(r_2) + \varphi_3(r_3) + \cdots \tag{16c}$$

Analog zu Gleichung (14) erhalten wir dann die Gitterenergie U:

$$U = \frac{1}{2}\sum_{i \neq k} Z_i Z_k \frac{e^2}{r_{ik}} - \int \frac{d\tau}{4\pi} \cdot \sum_{i \neq k} \left(\frac{Z_i e}{r_i} + \frac{1}{2}\varphi_i \right) \Delta\varphi_k$$

$$+ a_H e^{1/3} \cdot \varkappa \cdot \int \frac{d\tau}{4\pi} \left\{ \left(\sum_{i=0}^{\infty} \Delta\varphi_i \right)^{5/3} - \sum_{i=0}^{\infty} (\Delta\varphi_i)^{5/3} \right\}. \tag{17}$$

Zu summieren ist, außer für $i = k$, über alle i und k von Null bis ∞, da wir die Rechnungen für das homogene (= unendlich ausgedehnte) Gitter ausführen.

Die Integrale lassen sich hierin durch die gleichen Greenschen Umformungen wie die in (14a) bis (14d) vereinfachen, und in völliger Analogie zu (15) erhalten wir für die Gitterenergie U:

$$U = U_1 + U_2 + U_3 + U_4, \tag{18}$$

mit

$$U_1 = \frac{1}{2}\sum_{i \neq k} \frac{e^2}{r_{ik}} \cdot (Z_i Z_k - Z_i N_k - Z_k N_i + N_i N_k),$$

$$U_2 = \sum_{i \neq k} Z_i N_k g_k(\alpha_{ik}); \qquad \alpha_{ik} = \sqrt{\frac{r_{ik}}{\lambda_k}} \quad \text{[vgl. (14b)]}.$$

$g_k(\alpha_{ik})$ ist durch Gleichung (6) gegeben; es gibt die um die Ionenladung reduzierte wirksame Kernladung des k-ten Ions am Orte des i-ten Kerns an.

$$U_3 = \frac{1}{2}\sum_{i \neq k} \frac{e^2}{r_{ik}} \cdot N_i N_k \cdot \left\{ g_k(\alpha_{ik}) + r_{ik} \cdot \int \frac{d\tau}{4\pi} \cdot \frac{g_k(x_k)}{r_k} \cdot \frac{\Delta\varphi_i}{N_i e_i} \right\},$$

und schließlich die Änderung der kinetischen Energie des Fermigases:

$$U_4 = a_H \cdot e^{1/3} \cdot \varkappa \cdot \int \frac{d\tau}{4\pi} \cdot \left\{ \left(\sum_{i=0}^{\infty} \Delta \varphi_i \right)^{5/3} - \sum_{i=0}^{\infty} (\Delta \varphi_i)^{5/3} \right\}.$$

Die physikalische Bedeutung der U_i ist dieselbe wie die der entsprechenden Terme W_i im Energieausdruck (15) für das Molekül.

U_1 ist die Coulombsche Energie aller Ionenladungen des Gitters. Die Summation haben bekanntlich Madelung und Ewald durchgeführt; für Gitter vom Steinsalztypus mit der Gitterkonstanten δ ergibt sich:

$$U_1 = -n \cdot \frac{e^2}{\delta} 1{,}747, \tag{19a}$$

worin n die Anzahl der Ionenpaare im ganzen Gitter ist.

§ 6. Vereinfachung des Energieausdrucks und Ergebnisse. Die Summe $(U_2 + U_3 + U_4)$ enthält alle Wechselwirkungen, die durch die Ausdehnung der Elektronenhülle bedingt sind; diese fallen — ebenso wie die Dichte der Elektronen im Atom — exponentiell mit der Entfernung ab. Wir brauchen daher in $(U_2 + U_3 + U_4)$ nur über unmittelbar benachbarte Ionen zu summieren und können die Wechselwirkungen, die durch das Überdecken der Ladungswolken entfernterer Ionen bedingt sind, in der ersten Näherung vernachlässigen[1]).

Für Kristalle vom Steinsalztypus, bei denen zu jedem Ion nur sechs unmittelbar benachbarte existieren, erhalten wir in dieser Vereinfachung:

$$U_2 + U_3 = n \cdot 6 \cdot (W_2 + W_3); \quad n \text{ wie in (19a)}. \tag{19b}$$

$(W_2 + W_3)$ ist die elektrostatische Wechselwirkungsenergie im Molekül [Gleichung (15)]. n ist wieder die Zahl der Ionenpaare im Gitter.

Weiter brauchen wir, wenn wir ein herausgegriffenes Ion mit dem Index Null, die benachbarten mit den Indizes 1 bis 6 bezeichnen, in U_4 nur von 0 bis 6 zu summieren:

$$U_4 = n \cdot a_H \cdot e^{1/3} \cdot \varkappa \cdot \int \frac{d\tau}{4\pi} \cdot \left\{ \left(\sum_{i=0}^{6} \Delta \varphi_i \right)^{5/3} - \sum_{i=0}^{6} (\Delta \varphi_i)^{5/3} \right\}. \tag{19c}$$

[1]) Wie auch Born und Mayer in einer soeben erschienenen Mitteilung (ZS. f. Phys. **75**, 9, 1932) feststellten, ist das Vernachlässigen *der* Abstoßung, die durch das Überdecken der Ladungswolken benachbarter gleichartiger Ionen bedingt ist, um so besser gerechtfertigt, je geringer der Unterschied in der Ausdehnung von Kation und Anion ist. Da die Ionenradien von Rb und Br nicht sehr verschieden sind, ist also für das Rb-Br-Gitter die hier eingeschlagene Näherung zulässig. In dem Fall sehr kleinen Kations muß man dagegen, wie sich in der Arbeit von Hylleraas (l. c.) ergab, die Wirkung benachbarter Anionen mit berücksichtigen.

Die exakte Berechnung dieses Integrals ist jedoch immer noch außerordentlich mühsam.

Durch einige Vereinfachungen[1]) läßt es sich aber zurückführen auf das Integral W_4, das bei der Berechnung der Molekülenergie auftritt [Gleichung (15)] und unten in § 7 ausgewertet ist.

Wir wollen zu diesem Zweck zunächst die Größenordnung der in U_4 auftretenden Summanden in verschiedenen Gebieten des Kristalls betrachten. In Fig. 5 ist die Ebene aufgezeichnet, die die Kerne des herausgegriffenen Kations 0 und der Anionen 1 bis 4 enthält.

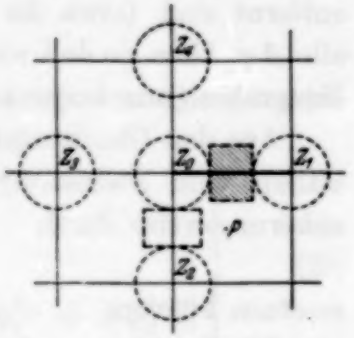


Fig. 5.

In der Nähe des nullten Kerns ist $\Delta\varphi_0$ viel größer als $\Delta\varphi_1$ bis $\Delta\varphi_6$. Wir können deshalb innerhalb einer Kugel um den herausgegriffenen Kern die Wurzel in (19c) entwickeln, und zugleich mit Rücksicht auf (15, letzte Zeile) eine für das Folgende wichtige Umformung vornehmen:

$$\begin{aligned}&\Delta\varphi_0+\Delta\varphi_1+\Delta\varphi_2+\cdots+\Delta\varphi_6)^{5/3}-(\Delta\varphi_0^{5/3}+\Delta\varphi_1^{5/3}+\cdots+\Delta\varphi_6^{5/3})\\&=\tfrac{5}{3}\cdot\Delta\varphi_0^{2/3}(\Delta\varphi_1+\Delta\varphi_2+\cdots+\Delta\varphi_6)=(\Delta\varphi_0+\Delta\varphi_1)^{5/3}-(\Delta\varphi_0^{5/3}+\Delta\varphi_1^{5/3})\\&+(\Delta\varphi_0+\Delta\varphi_2)^{5/3}-(\Delta\varphi_0^{5/3}+\Delta\varphi_2^{5/3})+\cdots+(\Delta\varphi_0+\Delta\varphi_6)^{5/3}\\&\qquad-(\Delta\varphi_0^{5/3}+\Delta\varphi_6^{5/3}).\end{aligned}\tag{20a}$$

Bei Vernachlässigung höherer Potenzen von $\Delta\varphi_1$ bis $\Delta\varphi_6$.

Weiter ist in der Umgebung eines der anderen Kerne, etwa des ersten, $\Delta\varphi_1$ so groß, daß wir, innerhalb einer Kugel um diesen Kern, von $\Delta\varphi_0$ die höheren Potenzen, und die anderen $\Delta\varphi_i$ ganz vernachlässigen können.

$$\left(\sum_{i=0}^{6}\Delta\varphi_i\right)^{5/3}-\sum_{i=0}^{6}(\Delta\varphi_i)^{5/3}=\frac{5}{3}\Delta\varphi_1^{2/3}\Delta\varphi_0-(\Delta\varphi_1+\Delta\varphi_0)^{5/3}-(\Delta\varphi_1^{5/3}+\Delta\varphi_0^{5/3});$$

entsprechend erhalten wir für die Umgebung der übrigen Kerne:

$$\left(\sum_{i=0}^{6}\Delta\varphi_i\right)^{5/3}-\sum_{i=0}^{6}(\Delta\varphi_i)^{5/3}=(\Delta\varphi_n+\Delta\varphi_0)^{5/3}-(\Delta\varphi_n^{5/3}+\Delta\varphi_0^{5/3});\qquad n=1\text{ bis }6.\tag{20b}$$

[1]) Die den folgenden Umformungen des Ausdrucks für die kinetische Energie völlig entsprechenden Vereinfachungen, d. h. die Zurückführung auf die Wechselwirkung von je zwei Ionen, hat Hylleraas (l. c.) bei den Austauschintegralen, die bei der wellenmechanischen Behandlung auftreten, vorgenommen und durch Abschätzung der Dichteverteilung in den Ionen gerechtfertigt.

In einem Bereich, der die Verbindungsachsen des nullten und n-ten Kerns umgibt (etwa der schraffierte Teil in Fig. 5) ist $(\Delta\varphi_0 + \Delta\varphi_n)$ groß gegen die übrigen $\Delta\varphi_r$, so daß auch hier die Näherung (20 b) gerechtfertigt ist.

Schließlich bleiben noch Gebiete, die von mehreren Ionen gleich weit entfernt sind (etwa die Umgebung des Punktes P in Fig. 5). Hier sind alle $\Delta\varphi_i$ klein, so daß wir das Integral über *dieses* Gebiet neben den übrigen Integralen ganz außer acht lassen können.

Aus den Gleichungen (20) und (15) ergibt sich jetzt, daß wir bei Kristallen vom Steinsalztypus die Änderung der kinetischen Energie U_4 näherungsweise durch

$$U_4 = n \cdot 6 \cdot W_4 \tag{20 c}$$

ersetzen können.

Wir beziehen noch die Gitterenergie auf ein Ionenpaar:

$$u = \frac{U}{n} \tag{21}$$

und erhalten für sie dann aus den Gleichungen (18) bis (21):

$$u = -1{,}7476 \cdot \frac{e^2}{\delta} + 6 \cdot (W_2 + W_3 + W_4). \tag{22}$$

In der Fig. 6 ist die Gitterenergie u [Gleichung (22)] als Funktion des Gitterabstandes aufgetragen. Das Minimum liegt etwa bei

$$\underline{\delta = 7{,}2\, a_H = 3{,}8\ \text{Å}.}$$

Als *experimenteller* Wert ist bei Landolt-Börnstein angegeben:

$$\underline{\delta = 3{,}42\ \text{Å}.}$$

Es ist vor allem als befriedigend anzusehen, daß sich der errechnete Wert zu groß ergibt, denn bei Mitberücksichtigung der Polarisation in der nächsten Näherung wird sich eine weniger große Gitterkonstante ergeben, so daß die nächsten Näherungen vermutlich eine noch bessere Übereinstimmung des theoretischen Wertes mit den experimentellen liefern werden.

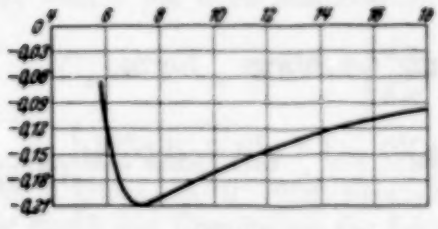


Fig. 6.

Gitterenergie des Rubidiumbromids als Funktion des Gitterabstandes.

Abszisse: Kleinster Ionenabstand im Gitter in Wasserstoffradien.

Ordinate: Energie pro Ionenpaar in den Einheiten e^2/a_H.

Überschlagsweise wurde aus dem Verlauf der Energiekurve auch die Kompressibilität und die ultrarote Eigenfrequenz errechnet, es ergab sich eine — der sehr groben Rechnung entsprechend —

ausreichend gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Wir hoffen, diese Rechnungen in einer späteren Mitteilung etwas genauer durchführen und damit gleichzeitig die Frage der Stabilität bei Verrückung der Ionengitter gegeneinander erörtern zu können.

Anhang.

§ 7. Über die numerische Auswertung von zwei Integralen. Die Integrale in dem Ausdruck (15) für die Energie

$$\left.\begin{aligned} J_1 &= \delta \cdot \int \frac{d\tau}{4\pi} \cdot \frac{g_1(x_1)}{r_1} \cdot \frac{\Delta \varphi_2}{N_2 e} \\ \text{und} \quad J_2 &= \delta \cdot \int \frac{d\tau}{4\pi} \{[\Delta \varphi_1 + \Delta \varphi_2]^{5/3} - [\Delta \varphi_1^{5/3} + \Delta \varphi_2^{5/3}]\} \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

können wohl kaum anders als durch Planimetrieren ausgewertet werden. Da die Integranden nur von den Abständen r_1 und r_2 von den beiden Kernen abhängen, ist es zweckmäßig, diese und außerdem den Winkel ϑ um die Verbindungsachse der Kerne als Integrationsvariable einzuführen (Fig. 7). Die Funktionaldeterminante, mit der sich das Volumenelement multipliziert, ist

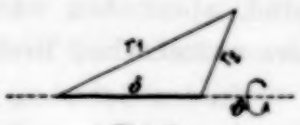


Fig. 7.

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial(xyz)}{\partial(r_1 r_2 \vartheta)} &= \frac{r_1 r_2}{d}, \qquad \text{also} \\ d\tau &= \frac{r_1 r_2}{d} \cdot dr_1 \cdot dr_2 \cdot d\vartheta. \end{aligned}\right\} \quad (24)$$

Die Integration über ϑ läßt sich sofort ausführen.
Die Integrationsgrenzen für r_1 und r_2 sind:

$$\left.\begin{aligned} 0 &\leqq r_1 \leqq \infty, \\ |\delta - r_1| &\leqq r_2 \leqq \delta + r_1. \end{aligned}\right\} \quad (24\,a)$$

Mit diesen Variablen läßt sich das Integral J_1 schreiben:

$$J_1 = \frac{1}{2} \cdot \int_{r_1=0}^{\infty} r_1 dr_1 \cdot \frac{g_1(x_1)}{r_1} \cdot \int_{r_2=|\delta - r_1|}^{\delta + r_1} r_2 dr_2 \cdot \frac{\Delta \varphi_2}{N_2 e}. \quad (25)$$

Darin können wir die Integration über r_2 noch ausführen; wir schreiben für das innere Integral [vgl. Gleichung (4) und (5a)]:

$$-\int_{\infty}^{t} dx_2 e^{-x_2}(1 + c_2 x_2)^3 = \Phi(t). \quad (25\,a)$$

$\Phi(t)$ hat die Gestalt: $e^{-t} \cdot$ Polynom in t[1]). Aus Gleichung (25) folgt nun:

$$J_1 = \int_{x_1=0}^{\infty} x_1 \, dx_1 \cdot g_1(x_1) \cdot \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \cdot \frac{2}{P_0(2)} \cdot \left\{ \Phi\left(\sqrt{\left| \frac{\delta - \lambda_1 x_1^2}{\lambda_2} \right|} \right) - \Phi\left(\sqrt{\frac{\delta + \lambda_1 x_1^2}{\lambda_2}} \right) \right\}. \quad (26)$$

g_1 und Φ können wir bei festgehaltenem δ für alle Werte von x_1 ausrechnen und J_1 durch Planimetrieren auswerten.

Man kommt also hier bei der Berechnung des räumlichen (nicht radialsymmetrischen) Integrals mit einmaligem Planimetrieren aus.

Etwas mühsamer ist das Integral J_2 zu berechnen, das die $^5/_3$-te Wurzel im Integranden enthält.

Die Integrationen über $(\Delta \varphi_1)^{5/3}$ bzw. $(\Delta \varphi_2)^{5/3}$, d. h. über die kinetische Energie der freien Ionen, ließe sich direkt ausführen [Gleichung (7c)]; jedoch ist es zweckmäßiger, die Differenzbildung vor der Integration vorzunehmen, da sonst von dem numerisch auszuwertenden Integral über $(\Delta \varphi_1 + \Delta \varphi_2)^{5/3}$ die Integrale (7c), die von derselben Größenordnung sind, abzuziehen wären; hierdurch würde die prozentische Unsicherheit der numerischen Rechnung stark vergrößert.

In den Gebieten, in denen eines der $\Delta \varphi_i$ (etwa $\Delta \varphi_1$) wesentlich größer ist als das andere, d. h. dort, wo $r_1 \ll r_2$ ist, läßt sich die $^5/_3$-te Wurzel durch Reihenentwicklung beseitigen; man erhält dann ebenso wie in J_1 als Integranden nur Exponentialfunktionen und Polynome in den Variablen x_1 und x_2 und kann, analog zur Gleichung (26), mit nur einmaligem Planimetrieren auskommen.

Nur in dem Gebiet, in dem r_1 und r_2 etwa gleich groß sind, läßt sich der Integrand nicht durch Reihenentwicklung vereinfachen; hier muß in etwas mühsamer Weise sowohl über die Variable r_1 als auch über r_2 planimetriert werden.

Bei der Ausführung der Integration wurde bis zu dem Radius r_1, bei welchem $\Delta \varphi_2 \leqq 0{,}03 \cdot \Delta \varphi_1$ ist, die Reihenentwicklung angewandt. (Entsprechend für kleine Werte von r_2.) In dem dazwischenliegenden Gebiet wurde doppelt planimetriert.

Die Ergebnisse sind oben in Tabelle 2 angegeben.

Die Rechnungen wurden so genau durchgeführt, daß die Unsicherheit, die zur Hauptsache durch das Planimetrieren bedingt ist, nicht mehr als 2% beträgt.

---

[1]) $$\Phi(t) = e^{-t} \cdot \sum_{n=0}^{3} \binom{3}{n} n! \cdot c_2^n \cdot \sum_{\nu=0}^{n} \frac{t^\nu}{\nu!}.$$

Zusammenfassung.

1. Die Fermische statistische Methode wird, unter Benutzung des Ritzschen Näherungsverfahrens für Variationsprobleme, zur Bestimmung der Elektronenverteilung in positiven und negativen edelgasförmigen Ionen angewandt und mit anderen Lösungen für den Dichteverlauf kritisch verglichen.

2. Die Behandlung des Moleküls und Gitterproblems nach dieser Methode ergibt, daß die Abstoßungskräfte in polaren Molekülen und Kristallen vorwiegend nicht elektrostatischer Natur sind, sondern zur Hauptsache von der — durchs Pauliprinzip bestimmten — Vergrößerung der kinetischen Energie des molekularen Fermigases herrühren.

3. Für das RbBr ergibt sich, bei Vernachlässigung der Polarisation, die Gitterkonstante $\delta = 3{,}8$ Å gegenüber dem experimentellen Wert $\delta = 3{,}42$.

Diese Arbeit ist auf Anregung von Herrn Prof. Lenz entstanden; es freut mich, daß ich ihm für sein förderndes Interesse auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen kann.

Der „Studienstiftung des Deutschen Volkes“ sowie der „Guttmann-Stiftung“ in Hamburg möchte ich danken, daß sie mir die Durchführung dieser Arbeit wirtschaftlich ermöglicht haben.

Hamburg, Institut für theoretische Physik, 3. Mai 1932.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt
und dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.)

Quantitative Messungen mit dem Multiplexinterferenzspektroskop.

Von **P. Görlich** und **E. Lau** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juni 1932.)

Es wird ein Verfahren zur quantitativen Auswertung von Multiplexaufnahmen angegeben und an einigen Hg-Linien geprüft.

Bei der quantitativen Auswertung der mit einem Multiplexinterferenzspektroskop[1]) erhaltenen Aufnahmen müssen bei einer Konstruktion der Dispersionskurve sämtliche Interferenzstreifen der beiden mitwirkenden Platten, und zwar in der jeweiligen Lage zueinander berücksichtigt werden. Bisher ist vorzugsweise der Fall behandelt worden, daß in irgendeinem Winkel bei Parallelstellung beider Platten eine volle Koinzidenz auftritt. Es ergibt sich dann für den Fall, daß das Dickenverhältnis 1 : 1,7 gewählt wird, ein Zahlenspiel, welches auf Fig. 1 aufgetragen ist.

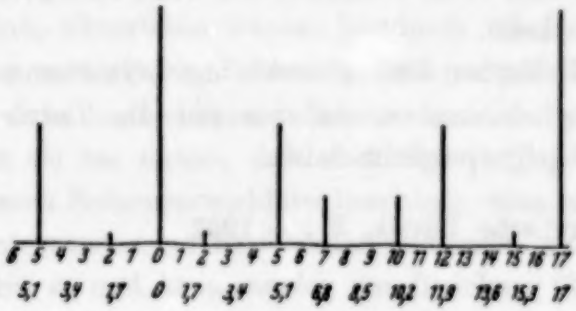


Fig. 1. Intensitätsspiel der auftretenden Ordnungen bei voller Koinzidenz einer Ordnung.

Die koinzidenten Ordnungen beider Platten werden *O* genannt. Bei voller Koinzidenz, also bei *O*, tritt auch die große Intensität auf. (Die vertikalen Striche über den Zahlen bedeuten Intensitäten[2]) der verschiedenen Ordnungen.) Bei weniger guten Koinzidenzen, z. B. bei 5 bzw. 5,1, treten Ordnungen geringerer Intensität und Auflösung auf. Es entspricht also diesem Koinzidenztyp ein bestimmtes Intensitätsspiel. Tritt ein solches Intensitätsbild auf, so weiß man sofort, daß bei der stärksten Ordnung auch nahezu volle Koinzidenz erreicht ist.

---

[1]) Vgl. E. Lau, ZS. f. Phys. **63**, 313, 1930; E. Lau u. E. Ritter, ebenda **76**, 190, 1932. E. Pauls, Phys. ZS. **33**, 405, 1932, gibt Überblick über die bisherige Literatur.

[2]) Die schwachen Ordnungen sind der Deutlichkeit wegen übertrieben gezeichnet. Eine Messung gab für die bei 2 liegende Ordnung 2% der bei 0 liegenden Intensität. Für die bei 5 bzw. 12 liegenden Ordnungen ergeben sich 25 bis 50%. Im übrigen vgl. hierzu das in der zitierten Arbeit von Lau und Ritter Gesagte.

Bei guter Parallelstellung wird aber nur selten eine Spektrallinie auftreten, die gerade eine volle Koinzidenz liefert. Um alle Möglichkeiten zu übersehen, behandeln wir als zweiten Fall den, bei dem die Koinzidenz extrem schlecht ist (Fig. 2). Dieser Fall ist aus dem obigen leicht zu entwickeln, wenn man die untere Zahlenreihe der Fig. 1 gegen die obere verschiebt. Bei einer Verschiebung um $\pm 0{,}05$ ist das Maximum schlechter Koinzidenz erreicht. Verschiebt man weiter in dem einen oder anderen Sinne, dann wird die Koinzidenz bei ± 5 wieder besser, und man kommt dann auf obigen Fall zurück, nur daß man das Zahlenspiel bei 5 beginnen lassen muß, usw. Um einigermaßen zu übersehen, wie die Koinzidenzen liegen, benötigt man drei mehr oder weniger gute Ordnungen.

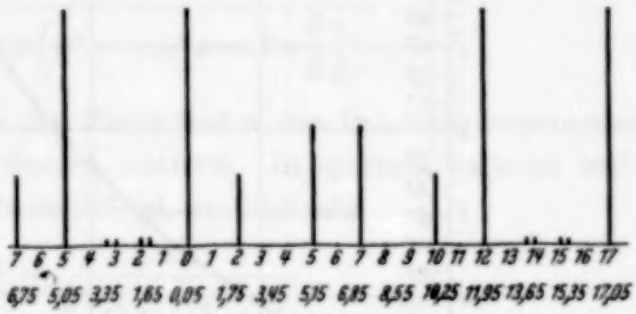


Fig. 2. Intensitätsspiel der auftretenden Ordnungen bei schlechtester Koinzidenz.

In diesem Falle kann man bei einiger Übung sofort das gesamte Koinzidenzspiel übersehen. Als Beispiel geben wir zwei Aufnahmen (Fig. 3 und 4)[1]) wieder. Zwischen den beiden behandelten Fällen gibt es eine unendliche Zahl von Übergängen, die sich leicht aus den bisher behandelten Fällen ableiten lassen.

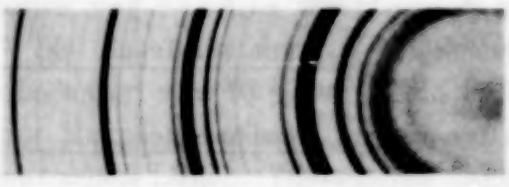


Fig. 3. Koinzidenztypus I. Koinzidenz bei der mit Pfeil versehenen Ordnung.

Fig. 4. Koinzidenztypus II.

Bei der graphischen Auswertung der Messungen an den Aufnahmen bedient man sich am besten eines rechtwinkligen Koordinatensystems, trägt auf der Abszisse die gemessenen Abstände der guten Ordnungen und auf der Ordinate das der Aufnahme entsprechende Zahlenspiel auf. Die guten Ordnungen sind Fixpunkte, an die sich die gemessenen Abstände der Feinstrukturen leicht anschließen lassen. Zu bemerken ist, daß die Fixpunkte nicht genau an den Stellen der Maxima der dickeren Platte liegen. Bei Typ I liegen diese guten Ordnungen

[1]) Über die Herstellung dieser Aufnahmen verweisen wir gleichfalls auf die zitierte Arbeit.

vielmehr bei 0, 5,08, 11,97 und 17. Bei Typ II liegen dieselben bei 0,015, 5,015 usw. Diese Abweichung gegenüber den vollen Zahlen kommt durch das Zusammenwirken der beiden etwas gegeneinander verschobenen Interferenzen zustande. Die Abweichungen sind so gering

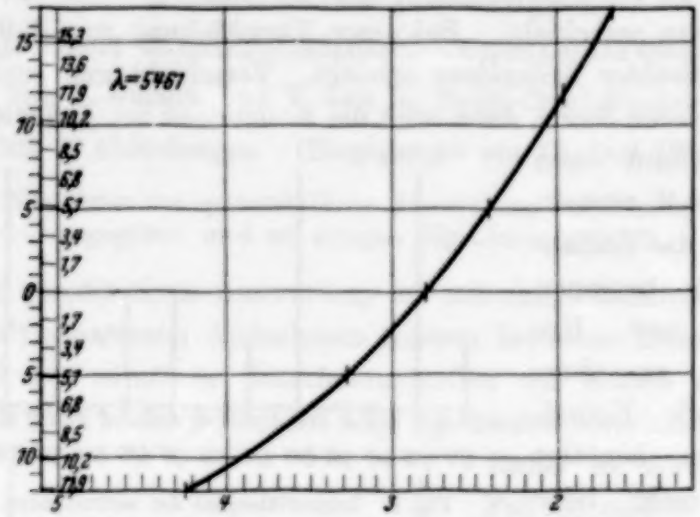


Fig. 5. Experimentell erhaltene Dispersionskurve nach Typ I bei einer Aufnahme von Hg 5461.

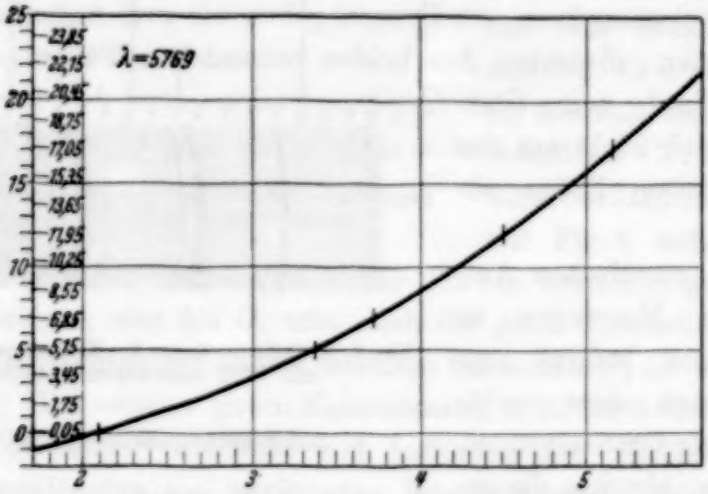


Fig. 6. Dispersionskurve nach Typ II bei einer Aufnahme von Hg 5769.

im Verhältnis zu dem gesamten Dispersionsgebiet, daß bei Nichtberücksichtigung die Fehler nur $6^0/_{00}$ betragen.

Es ist auch ohne Schwierigkeit zu entscheiden, ob eine Linie ein reeller Trabant einer Ordnung oder etwa eine nicht voll ausgelöschte, nicht koinzidierende Ordnung ist. Die letzteren müssen an den Stellen der ausgelöschten Ordnungen liegen und diese Stellen sind leicht aus dem Zahlenspiel der Ordinate zu entnehmen.

Fig. 5 und 6 geben als Beispiele Dispersionskurven[1]) wieder, wie wir sie bei Ausmessung des Typus I und II erhalten haben.

Um zu Absolutwerten zu kommen, muß man das Dispersionsgebiet eines der beiden mitwirkenden Interferenzsysteme kennen. Da die Interferenzen an Glas- oder Quarzplatten entstehen, genügen nicht die einfachen Perot-Fabry-Formeln. Die Formel für das Dispersionsgebiet (Δ) läßt sich leicht aus der Formel für Lummer-Gehrcke-Platten ableiten. Die letztere lautet bekanntlich[2]):

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2\sqrt{n^2-\cos^2\varepsilon}}{2D\left(n^2-\cos^2\varepsilon-\lambda n\frac{dn}{d\lambda}\right)}.$$

Hierbei bedeutet D die Dicke der Platte und n den Brechungsexponenten. ε ist die Neigung gegen streifenden Austritt. In unserem Falle ist $\cos^2\varepsilon$ zu vernachlässigen, da ε nahezu 90^0 ist, es folgt also

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2D\left(n-\lambda\frac{dn}{d\lambda}\right)}.$$

Ferner gilt

$$\Delta\nu = \frac{1}{2D\left(n-\lambda\frac{dn}{d\lambda}\right)}.$$

Zur Prüfung der Brauchbarkeit unserer Methoden untersuchten wir vier Hg-Linien[3]), die durch die Arbeiten von Schüler und Jones[4]) und ihrer Vorgänger gut bekannt sind. Die Resultate sind in beifolgenden Figuren wiedergegeben. Die Zahlen bedeuten ν in $10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Die Fehler schätzen wir auf etwa ± 4 bei den der Hauptlinie näheren Linien, auf das Doppelte bei den ferneren und den schwachen Linien. Die unteren Zahlenreihen sind die von Schüler und Jones angegebenen. Die eingeklammerten Zahlen haben die genannten Autoren aus der Termanalyse bzw. den Landéschen Regeln berechnet, aber nicht beobachtet. Es ergibt sich, daß wir sechs bisher nur berechnete Linien wirklich beobachten konnten. Ferner fanden wir an drei Stellen Linien, die bisher nicht erwartet waren. An drei Stellen konnten wir Linien, die Schüler und Jones beobachtet haben, nicht finden. Zwei davon gehören der Linie 5790 an. Ein Vergleich unserer

[1]) Der Kurvenverlauf ist sinusartig und nicht parabelförmig, wie von Lau und Ritter angegeben wurde. Die Folgerungen, die Lau und Ritter zogen, bleiben aber richtig. Die Steilheit der Kurve hängt vom Maßstab ab.

[2]) Vgl. G. Hansen in Gehrckes Handbuch der physikal. Optik, Bd. II, S. 201.

[3]) Die Aufnahmen wurden zum Teil von der Firma Halle Nachf., zum Teil in der Phys.-Techn. Reichsanstalt hergestellt.

[4]) H. Schüler u. G. Jones, ZS. f. Phys. 74, 631ff., 1932.

Aufnahmen mit denen von Schüler und Jones führte zu der Auffassung, daß das Auftreten dieser Linien bei Schüler und Jones durch die Lichtquelle bedingt ist.

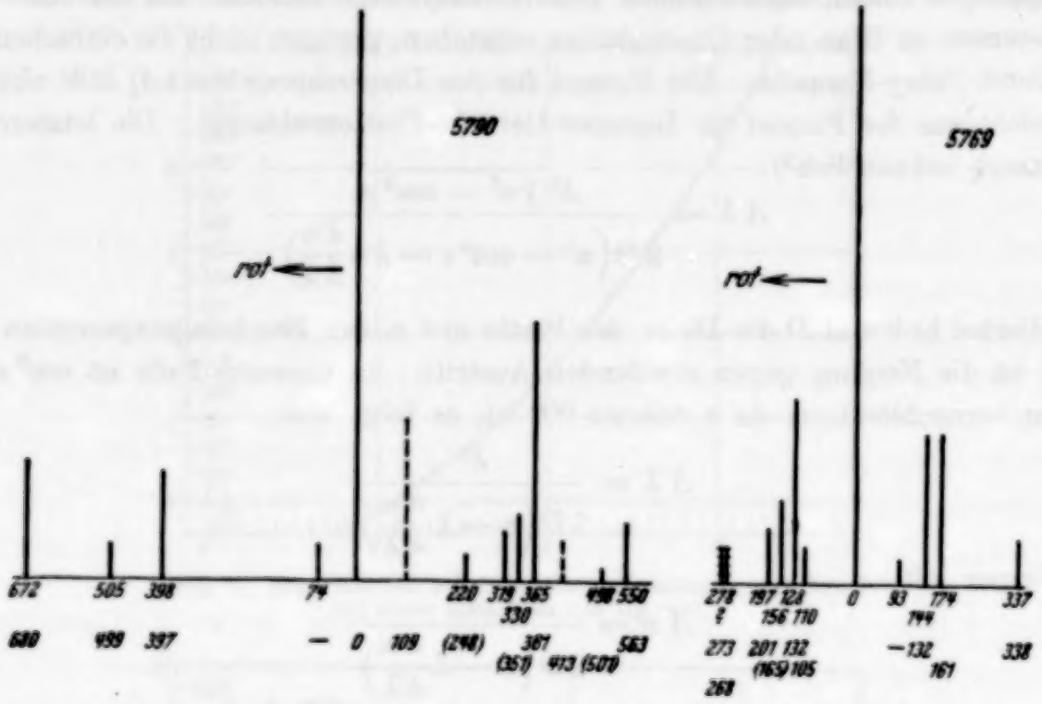


Fig. 7.

Fig. 8.

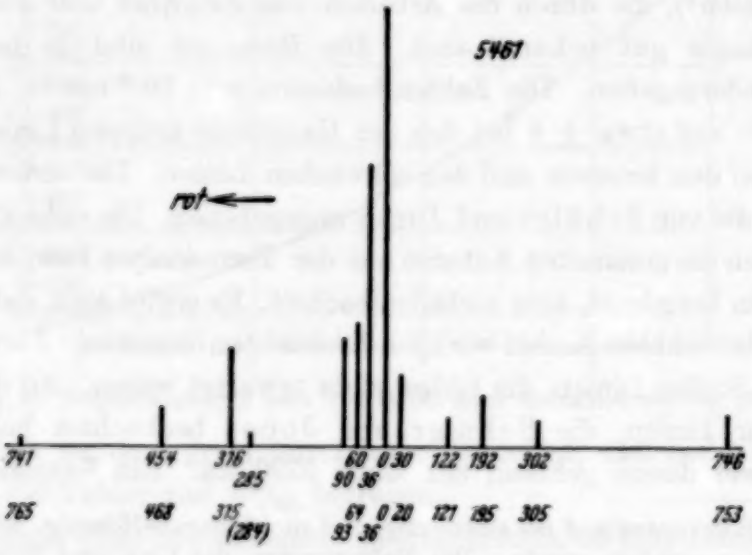


Fig. 9.

Aus dieser Gegenüberstellung geht einerseits hervor, daß die Termanalysen von Schüler und Jones ein hohes Maß von Zuverlässigkeit haben, andererseits zeigt sich die Überlegenheit des Multiplex gegenüber

dem Perot-Fabry-Etalon sehr deutlich. Die letzte Tatsache wird noch klarer, wenn man berücksichtigt, daß wir für unsere Messungen an einer Linie höchstens zwei Aufnahmen mit verschiedenen Dispersionsgebieten benötigten, während Schüler und Jones fünf bis sechs Aufnahmen von verschiedenen Dispersionsgebieten für jede Linie brauchten.

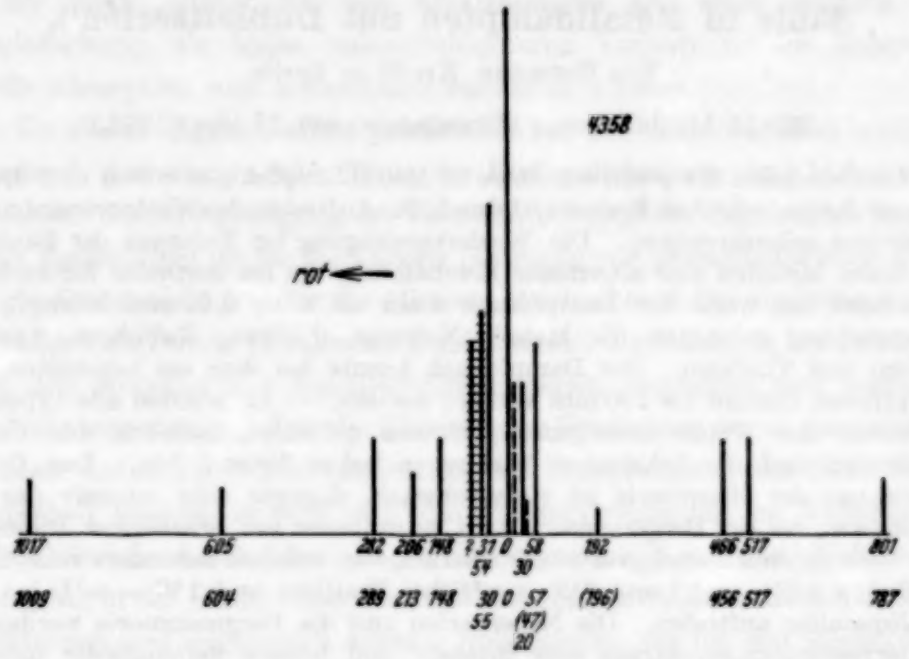


Fig. 10.

Im einzelnen ist noch folgendes zu bemerken:

Bei 5769[1]) ist die Linie — 278 breit, also wahrscheinlich doppelt. In dem Bild 5461 rückt der früher + 20 angegebene Trabant nach + 30. Diese große Differenz erklärt sich daraus, daß die schwache Linie neben der starken mit dem Perot-Fabry nicht genügend getrennt wird und daher die bisherige Messung ungenau war. Auch Lau[2]) hat früher infolge zu großer Temperatur der Lichtquelle einen zu kleinen Wert erhalten.

Bei 4358 erscheint die Linie — 54 ein unaufgelöstes Dublett zu sein. Die Linie + 20 konnte nicht gefunden werden. Da aber der Zwischenraum zwischen 0 und + 58 aufgehellt erscheint, ist es wahrscheinlich, daß etwa in der Mitte eine Linie liegt. Der Wert + 30 ist daher nur eine Schätzung.

[1]) Der Nullwert ist natürlich von allen Autoren gefunden. Versehentlich ist er auf Fig. 7 und 8 nur einmal genannt.

[2]) E. Lau (Ann. d. Phys. **12**, 66, 1932), H. Schüler u. J. E. Keyston (ZS. f. Phys. **72**, 423, 1931) haben diese Linie zwar auch ohne Umkehr untersucht, aber die ferneren Trabanten nicht richtig angeschlossen. Schüler und Jones haben sich dann der Analyse von Lau angeschlossen.

(Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H., Osram-Konzern, Berlin.)

Über das Wiedervereinigungsspektrum der positiven Säule in Metalldämpfen mit Dublettserien[1]).

Von **Hermann Krefft** in Berlin.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juni 1932.)

Die Lichtemission der positiven Säule in Metalldämpfen der ersten und dritten Gruppe des periodischen Systems ist durch das Auftreten des Wiedervereinigungsspektrums gekennzeichnet. Die Wiedervereinigung im Volumen der Säule ist bei diesen Metallen eine allgemeine Erscheinung, die bei normaler Stromdichte vorhanden ist, wenn der Dampfdruck mehr als etwa 0,01 mm beträgt. Zur Untersuchung gelangten die Metalle Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Indium und Thallium. Der Dampfdruck konnte bei dem am leichtesten verdampfbaren Cäsium bis 100 mm variiert werden. — Es wurden alle typischen Merkmale des Wiedervereinigungsspektrums gefunden, nämlich das Grenzkontinuum und die bekannten Wirkungen hoher Ionendichte. Das Grenzkontinuum der Hauptserie ist stets schwach, dagegen sehr intensiv das der Nebenserie; bei der Bergmannserie tritt es mitunter mit erheblicher Intensität auf. Sehr zahlreich sind „verbotene" Serien, von welchen besonders vollständig die Serien $2\,^2S - m\,^2D$ und $2\,^2S - m\,^2F$ bei Thallium und $1\,^2S - m\,^2D$ bei den Alkalimetallen auftreten. Die Nebenserien und die Bergmannserie werden im Wiedervereinigungsspektrum sehr intensiv und höhere Serienglieder nehmen verhältnismäßig große Intensitäten an. Diese Erscheinungen wurden bei Cäsium auf spektralphotometrischem Wege näher untersucht. — Die spektralen Intensitäten in der Säule werden durch stufenweise Anregung erklärt. Diese steht mit der Wiedervereinigung in engem Zusammenhang, woraus sich wichtige Folgerungen für den Mechanismus der Säule ergeben.

Die elektrische Entladung in Alkalidämpfen besitzt für das Problem der positiven Säule besonderes Interesse, da in keinem anderen Falle ein so einfacher Mechanismus vorhanden ist wie bei den Alkalimetallen. Die verhältnismäßig gute Übersichtlichkeit der Vorgänge in der Säule, welche man bei den Alkalien erwarten kann, ist in erster Linie auf den unkomplizierten Aufbau des Termschemas bei den Dublettspektren zurückzuführen; gegenüber den Edelgasen oder den Metallen mit Singulett-Triplettserien besteht auch der Vorteil, daß keine Terme vor anderen durch Metastabilität ausgezeichnet sind. Von großer Bedeutung für die experimentelle Erfassung des Energieumsatzes in der Säule ist es aber, daß die gesamte Serienemission in einem der direkten Messung leicht zugänglichen spektralen Bereich liegt. Weder bedeutet die langwelligste Linie der Alkalidämpfe im infraroten

[1]) Vgl. H. Krefft, Phys. ZS. **32**, 948, 1931.

Bereich, die Cäsiumlinie $\lambda = 36000$ Å, noch die Hauptseriengrenze des Lithiums im Ultravioletten bei $\lambda = 2300$ Å ein wesentliches Hindernis für eine Messung der von der Säule abgegebenen Strahlung. Dabei ist die Messung im ultravioletten Bereich nicht einmal nötig, da der größte Teil der Strahlung im Sichtbaren und Infrarot liegt. Der Energieumsatz in der Säule erfährt bei den Alkalidämpfen also auch insofern eine Vereinfachung, als keine unkontrollierbaren Verluste in der Rohrwand durch Absorption von Serienlinien entstehen können.

Zu diesen Eigenschaften gesellt sich bei den Alkalimetallen noch der Umstand, daß die positive Säule die häufig diskutierte und bisher nicht bekannte Wiedervereinigung im Volumen als typische Eigenschaft besitzt. Diese Feststellung ist für die Theorie der Säule von prinzipieller Bedeutung; sie gilt ferner nicht nur für die Alkalien, sondern auch für die Erdmetalle[1]), also allgemein für die Metalle mit Dublettserien, die hierdurch den Edelgasen und den Metallen mit Singulett-Triplettserien gegenüber eine besondere Stellung einnehmen. Für die Theorie des Gradienten ist es nun wichtig, welchen Anteil die Wiedervereinigung am Energieumsatz der Säule hat[2]); abgesehen hiervon erweist sich die Wiedervereinigung im Volumen als aufschlußreich durch einen engen Zusammenhang mit der stufenweisen Anregung in der Säule. Hierdurch ist auf einen Energieaustausch zwischen Elektronen und angeregten Atomen hingewiesen, der für den Mechanismus der Säule von größter Bedeutung zu sein scheint.

In neuerer Zeit sind verschiedentlich Versuche unternommen worden, unsere Kenntnisse der Elementarvorgänge zwischen Elektronen und Atomen auf die positive Säule anzuwenden. Soweit es sich um angeregte Atome handelt, wird man allerdings nicht viel aussagen können, da über ihre Eigenschaften wohl kaum einwandfreie Messungen vorliegen. Vielmehr muß dann aus dem Verhalten der positiven Säule auf solche Eigenschaften geschlossen werden. Dasselbe gilt auch für den Rekombinationsvorgang, über den aus dem Wiedervereinigungsspektrum der positiven Säule mancherlei Aussagen möglich zu sein scheinen.

Eine erhebliche Beteiligung angeregter Alkaliatome, deren Konzentration verglichen mit normalen Atomen sicherlich gering ist, am Energieumsatz der positiven Säule ist vom Standpunkt der Elektronendiffusion leicht einzusehen. Dieser stark idealisierte Mechanismus hat sich im allgemeinen als sehr fruchtbar erwiesen, die Anwendung der darin enthaltenen

[1]) H. Krefft, Die Naturwissensch. **19**, 269, 1931.

[2]) H. Krefft, M. Pirani u. R. Rompe, Techn.-Wiss. Abh. d. Osram-Konzerns **2**, 24, 1931; R. Seeliger, Phys. ZS. **33**, 281, 1932.

Vorstellungen führt aber nicht immer zu einer richtigen Darstellung des Energieverlustes im Volumen der Säule durch elastische Stöße[1]), auch stimmen die danach berechneten Elektronentemperaturen nicht mit den gemessenen überein[2]). Auch dem Verhalten des Gradienten werden diese Vorstellungen in vielen Fällen nicht gerecht[3]). Für die positive Säule in Alkalidämpfen wäre diese Sachlage nicht weiter verwunderlich, da, abgesehen von der Wiedervereinigung im Volumen, der unelastische Energieaustausch mit angeregten Atomen bisher nicht genügend berücksichtigt worden ist. Dieser muß einen maßgebenden Einfluß auf die Elektronentemperatur ausüben und sich in Richtung nach den gemessenen Werten auswirken, die verhältnismäßig kleine Temperaturen ergeben.

Das von anderen Gasen oder Dämpfen abweichende Verhalten der Metalle mit Dublettserien führt uns zunächst zu der Auffassung, daß diesen Metallen aus irgendeinem Grunde, der wahrscheinlich in den Termeigenschaften, nämlich Anregungsspannung, Anregungsfunktion, Größe des Anregungsquerschnitts und Rekombinationsfunktion zu suchen ist, eine besondere Stellung zukommt. Deswegen ist es fraglich, wieweit der Mechanismus der Säule, der sich für diese Metalle ergibt, auf Elemente mit anderem Termschema übertragen werden darf. Das ist einstweilen eine offene Frage; für einen Ausbau der Theorie der positiven Säule ist es aber naheliegend, sich fürs erste auf die Säule in Alkalidämpfen, und insbesondere in Cäsium, als einfachsten Fall zu beschränken.

I. Das Wiedervereinigungsspektrum der Metalle mit Dublettserien.

1. Merkmale des Wiedervereinigungsspektrums. Das Wiedervereinigungsspektrum ist schon häufiger[4]) beschrieben worden, es genügt daher eine kurze Aufzählung derjenigen Eigenschaften, aus deren Vorhandensein mit Sicherheit auf die Wiedervereinigung ionisierter Atome mit freien Elektronen geschlossen werden kann. Das auffallendste Merkmal der Wiedervereinigung ist das Seriengrenzkontinuum, welches bekanntlich der um die kinetische Energie des freien Elektrons vermehrten Energie des Terms, in welchen die Wiedervereinigung erfolgt, entspricht. Findet Wiedervereinigung auch in höhere Niveaus statt, die mit dem betrachteten Term kombinieren, so ist, infolge der gegenüber dem „Anregungsleuchten" veränderten Besetzung dieser Niveaus, ein anderer Intensitätsverlauf in den Serien zu

[1]) K. Sommermeyer, Ann. d. Phys. **13**, 315, 1932.
[2]) R. Seeliger u. R. Hirchert, Ann. d. Phys. **11**, 817, 1931.
[3]) R. Seeliger, Phys. ZS. **33**, 288, 1932.
[4]) F. Paschen, Berl. Ber. 1926, S. 135; R. Seeliger, Phys. ZS. **30**, 329, 1929.

erwarten. Tatsächlich ist beim Wiedervereinigungsleuchten stets eine Verstärkung der höheren Serienglieder beobachtet worden, so daß man schon diese Erscheinung allein als Hinweis auf eine Wiedervereinigung benutzt hat[1]). Wie aber im zweiten Abschnitt gezeigt wird, ist eine solche Schlußweise nicht einwandfrei. Die Wahrscheinlichkeit der Wiedervereinigung geht proportional mit der Ionen- und Elektronendichte; man wird also ein Ansteigen mit dem Quadrat des Entladungsstromes erwarten dürfen; auch der Druck wirkt sich in ähnlicher Weise aus. Mit der Wiedervereinigung sind stets als Folge der notwendigen großen Ionendichte die Wirkungen hoher elektrischer Felder verbunden, nämlich Verbreiterung der Serienlinien und das Auftreten sogenannter verbotener Serien. Diese Effekte werden durch Ionenfelder erzeugt und haben nichts mit dem Gradienten der Entladung zu tun; dieser beträgt in der Regel etwa 1 Volt/cm. Eine andere Folge des Ionenfeldes ist es, daß das Grenzkontinuum sich nicht genau an die Seriengrenze anschließt, sondern in diese eindringt; der Übergang der Serie in das Kontinuum ist ein sehr allmählicher, es findet ein „Abbrechen" der Serie statt[2]).

Wiedervereinigungsspektren wurden bisher in Emission mit verschiedenen Versuchsanordnungen erzielt. Diesen Versuchen ist die Tendenz gemeinsam, Elektronen möglichst hoher Konzentration und kleiner Geschwindigkeit zu erzeugen[3]). In der positiven Säule war keine Wiedervereinigung beobachtet, sie wurde sogar für die Säule prinzipiell verneint[4]).

2. Versuchsbedingungen. Alle Beobachtungen wurden an sogenannten Leuchtröhren gemacht, die, wie neuerdings üblich, mit einem Edelgas als „Grundgas" und mit Oxydelektroden versehen waren[5]). Im allgemeinen hatte das Rohr einen Durchmesser von etwa 20 mm bei einer Länge von 200 bis 400 mm. Bei den Erdmetallen bestand es — wegen der notwendigen hohen Temperatur — aus Quarz, bei den Alkalien war die Verwendung alkalifester Gläser nötig. Für reine Versuchsbedingungen war in einigen Fällen in bekannter Weise durch Ausheizen und Durchströmung gesorgt, in anderen Fällen, wo es sich um von der Pumpe abgezogene fertige Leuchtröhren handelte, waren diese mit den üblichen Mitteln der Pumptechnik behandelt worden. Wo es nicht besonders erwähnt wird, war als Grundgas Neon bei 5 bis 20 mm Druck verwendet.

---

[1]) Vgl. hierüber den Bericht von R. Seeliger, l. c.
[2]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **61**, 805, 1930.
[3]) F. L. Mohler, Phys. Rev. **31**, 187, 1928; H. Kessel, ZS. f. Phys. **70**, 614, 1931.
[4]) R. Seeliger, l. c.
[5]) M. Pirani, Elektrot. ZS. **51**, 889, 1930.

Zur Erzielung des Wiedervereinigungsspektrums sind extrem reine Vakuumbedingungen nicht unbedingt nötig, jedoch sollten Verunreinigungen nicht in einem solchen Maße vorhanden sein, daß der Gradient merklich beeinflußt wird. Wiedervereinigung tritt stets ein, wenn der Metalldampfdruck etwa 0,01 mm überschreitet. Bei weniger leicht verdampfenden Metallen (Tl, In, Na) ist eine zusätzliche Heizung des Entladungsrohres im Ofen erforderlich, bei den anderen Metallen (Cs, Rb, K) genügt schon die Erwärmung durch die Entladung selbst. Die Temperatur des Entladungsrohres wurde durch ein an die Wand gelegtes Thermoelement gemessen.

Die Entladungsröhren wurden in der bei Leuchtröhren üblichen Weise mit einer Wechselspannung von 220 Volt unter Vorschaltung einer Drossel betrieben. Der Gradient beträgt meistens etwa 1 Volt/cm.

Bei der Aufnahme der Spektrogramme wurde die Säule senkrecht anvisiert und in der Regel auf dem Spektrographenspalt abgebildet. Die Belichtungszeit betrug mitunter nur 1 sec.

3. Die Erdmetalle Thallium und Indium. Da Thallium verhältnismäßig leicht verdampfbar ist und Quarz chemisch nicht angreift, ist es für eine systematische Untersuchung unter verschiedenen Versuchsbedingungen besonders gut geeignet. Bekanntlich ist der Grundzustand des Thalliums der $2\,^2P_{1/2}$-Term, die Nebenserien besitzen daher die größte Intensität. Die $2\,^2P_{3/2}$-Grenze liegt bei etwa 2400 Å und kann leicht beobachtet werden. Die wesentlich schwächere Hauptserie verläuft hauptsächlich im sichtbaren Gebiet.

Das Grenzkontinuum tritt sehr intensiv bei den Nebenserien auf und ist hier als solches unverkennbar (Fig. 1). Auch die Hauptserie besitzt ein Grenzkontinuum (Fig. 2), jedoch ist es hier schwächer, und es deuten mehr die üblichen Begleiterscheinungen auf Rekombination. Die Intensität in den Serien fällt nur langsam ab.

Die Verbreiterung durch das Ionenfeld macht sich sowohl an der Hauptserie als auch an der ersten Nebenserie bemerkbar. Sehr zahlreich sind verbotene Linien; neben den Hauptseriendubletts erscheinen die Serien $2\,^2S - m\,^2D$ und weiter ab $2\,^2S - m\,^2F$. Letztere ist wenig diffus und kann bis zur Laufzahl $m = 12$ verfolgt werden. Im Bereich der Nebenserien findet man viele Kombinationen von $2^2P_{1/2}$ und $2^2P_{3/2}$ mit P- und F-Termen. Die verbotenen Serien besitzen vollkommen anomale Intensitätsverteilung, wie man besonders gut an den Kombinationen mit $2\,S$ sieht.

Für die Serie $2\,^2S - m\,^2F$ wurden die nachfolgenden Wellenlängen erhalten und daraus die F-Termwerte für die Laufzahlen $m = 8$ bis 12 berechnet.

m	8	9	10	11	12
λ	4724	4650	4599	4564	4538
mF	1623	1287	1048	882	756

In Fig. 1 und 2 wird die Wirkung wachsender Stromdichte gezeigt: Alle mit der Rekombination zusammenhängenden Erscheinungen wachsen stärker als linear an. Das gilt auch für das „Abbrechen" der Serien.

Das Auftreten des Rekombinationsspektrums ist in keiner Weise von den Versuchsbedingungen abhängig, wesentlich ist nur, daß der Thalliumdampfdruck einen Minimalwert von etwa 0,01 mm überschreitet. Das als Grundgas verwendete Edelgas spielt prinzipiell keine Rolle, wenn auch kleine Unterschiede im Eintreten der Rekombination bestehen. Bei Helium erscheint z. B. das Grenzkontinuum erst bei einer etwas höheren Rohrtemperatur als bei Neon. Ist der Dampfdruck zu klein, so tritt neben den Bogenlinien das Funkenspektrum des Thalliums auf, und auch das Edelgas wird zum Leuchten angeregt; es sind also verhältnismäßig schnelle Elektronen vorhanden. Diese Linien verschwinden, wenn der Dampfdruck etwa 0,01 mm erreicht; es wird dann nur das Bogenspektrum angeregt und gleichzeitig erscheint das Grenzkontinuum. Die Rekombination setzt also sofort ohne ein Übergangsstadium ein, wie es bei den Alkalimetallen vorhanden ist (vgl. den folgenden Abschnitt).

Mit wachsender Stromdichte nimmt die Hauptserie im Verhältnis zu den Nebenserien wesentlich an Intensität zu, was aus Fig. 2 ersichtlich ist, wo die Nebenserienlinie 5350 eine ungefähr gleichbleibende Schwärzung hat.

Das Rekombinationsspektrum des Indiums wurde erst bei einer Rohrtemperatur von 1200° C erhalten Es wurde nur die Hauptserie beobachtet, die den für Rekombination charakteristischen Intensitätsverlauf hat (Fig 3). Der kontinuierliche Untergrund, der auf der langwelligen Seite des Spektrogramms besonders stark ist, rührt von dem Grenzkontinuum der Bergmannserie her. Das Grenzkontinuum dieser Serie macht sich auch bei Thallium bemerkbar (vgl. Fig. 2). Mit anderen Erdmetallen (Ga, Al) wurden wegen der schweren Verdampfbarkeit keine befriedigenden Spektrogramme erzielt.

4. Die Alkalimetalle Cäsium, Rubidium, Kalium und Natrium. Gegenüber den Erdmetallen haben die Alkalimetalle eine verhältnismäßig leichte Verdampfbarkeit, die bei Cäsium am größten ist und welche bei den übrigen Alkalien mit abnehmendem Atomgewicht geringer wird. Das Cäsium ist also besonders geeignet, die an den Erdmetallen gemachten Beobachtungen nach größeren Drucken hin zu ergänzen.

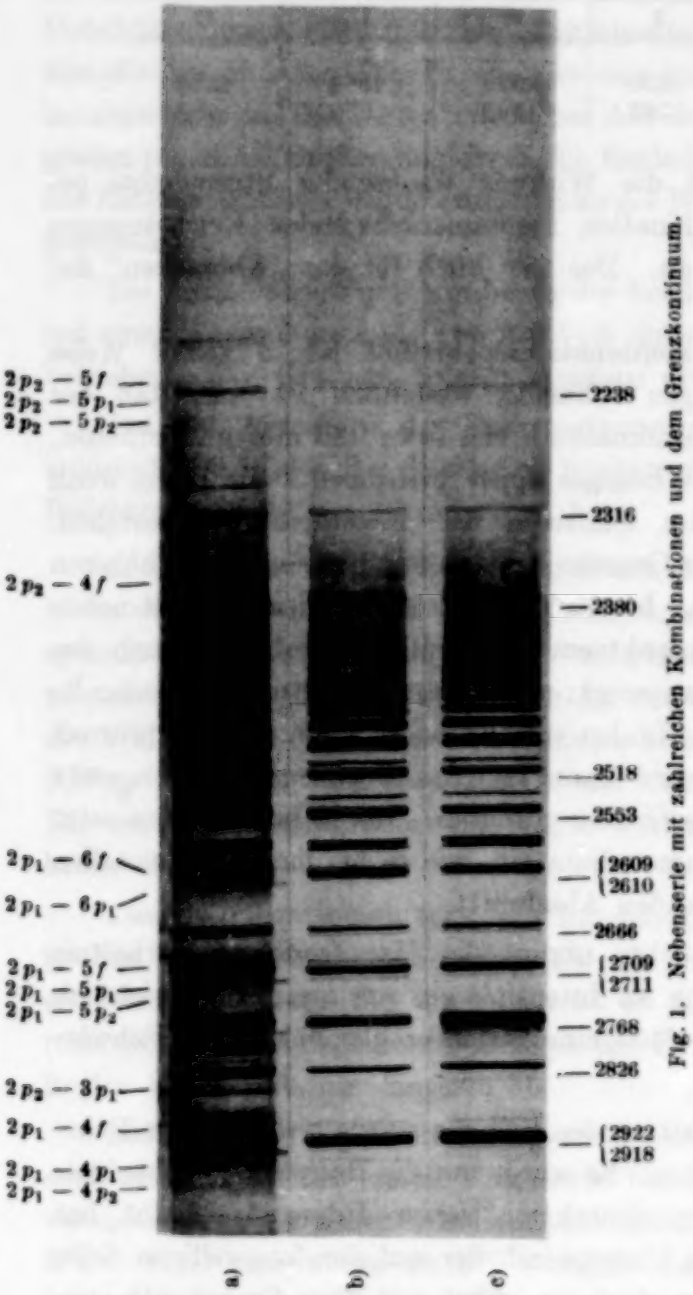


Fig. 1. Nebenserie mit zahlreichen Kombinationen und dem Grenzkontinuum.

Diese Spektrogramme wurden mit von der Pumpe abgeschmolzenen Leuchtröhren von 100 bis 500 HK Lichtstärke aufgenommen.

Auch bei den Alkalimetallen ist das Grenzkontinuum der Hauptserie schwach ausgebildet, die Rekombination in den *S*-Term ist also in allen Fällen gering, was mit den bereits vorliegenden Beobachtungen übereinstimmt. Andererseits besitzt die Nebenserie wie bei den Erdmetallen ein intensives Grenzkontinuum. Diesem Umstand ist es zuzuschreiben, daß bei Cäsium, Rubidium und Kalium das Eintreten der Rekombination mit einem auffallenden Wechsel in der Farbe der positiven Säule verbunden ist. Bei diesen Metallen liegt das Resonanzdublett im Infrarot; die Entladung ist daher bei kleinen Drucken, wo überwiegend die Hauptserie angeregt wird, sehr lichtarm und die Farbe wird (bei Cäsium und Rubidium) durch

das zweite Glied der Hauptserie, welches blau bzw. violett ist, bestimmt. Die Nebenserien und ihre Grenzkontinua liegen aber vorwiegend im sichtbaren Bereich und verursachen eine Farbänderung, sobald der Dampfdruck eine für Rekombination hinreichende Höhe erreicht. Bei Natrium ist dieses äußerliche Merkmal der Rekombination nicht vorhanden, da die äußerst intensive Resonanzlinie alle Änderungen der spektralen Intensitätsverteilung überstrahlt.

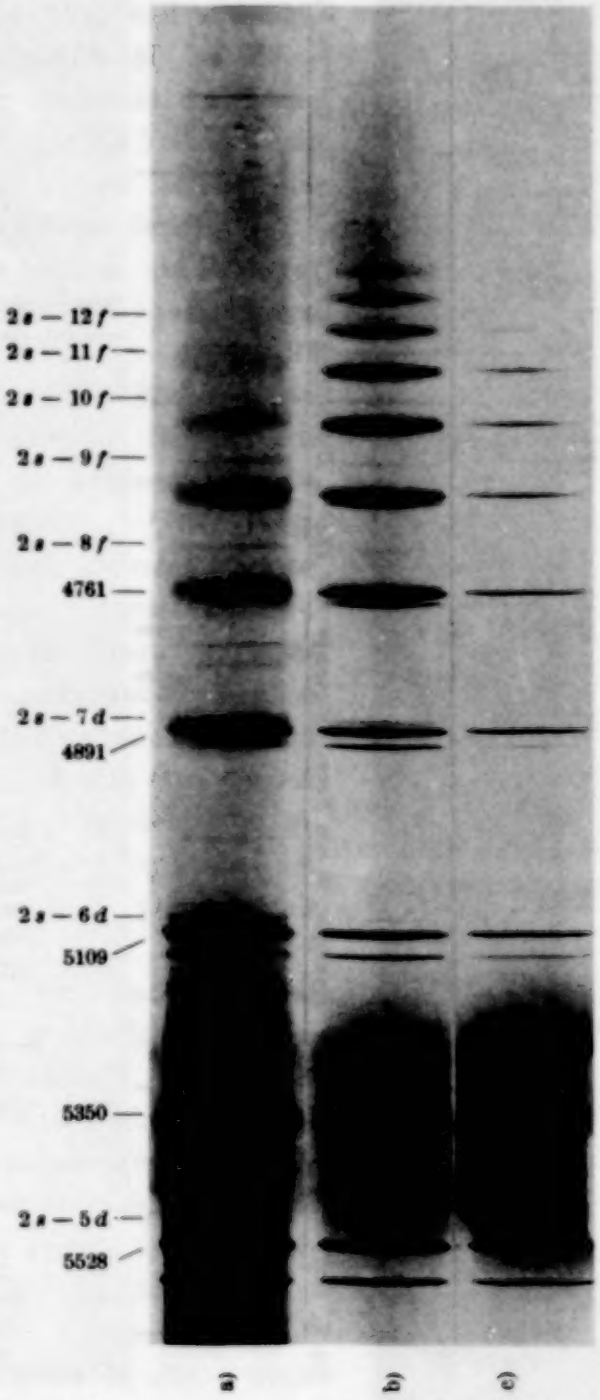


Fig. 2. Hauptserie mit den „verbotenen" Serien $2S - mD$ und $2S - mF$ und dem Grenzkontinuum der Hauptserie.

Fig. 1 und 2. Einfluß der Stromdichte auf das Rekombinationsspektrum des Thalliums bei konstantem Druck ($p = 1$ mm). a) $i = 15$, b) $i = 3$, c) $i = 0{,}6$ Amp./cm². Grundgas: etwa 10 mm Argon.

Schaltet man ein auf Zimmertemperatur befindliches Cäsiumrohr ein, so erscheint zunächst das Spektrum des Grundgases, das Rohr leuchtet also rot, wenn Neon benutzt wird. Durch die Entladung erwärmt sich das Rohr und der Cäsiumdampfdruck steigt. Bei 110° C und 0,002 mm Dampfdruck ist das Neonspektrum vollkommen verschwunden, statt dessen ist die Entladung himmelblau. Dieser Zustand währt nicht lange, denn schon bei 130 bis 150° C (entsprechend Drucken von 0,006 bis 0,02 mm) wird das Licht der Säule weißlich bei zunächst noch geringer Leuchtdichte. Die weiße Farbe bleibt auch bei höheren Drucken bestehen; bei 280° C und 1,2 mm beginnt die

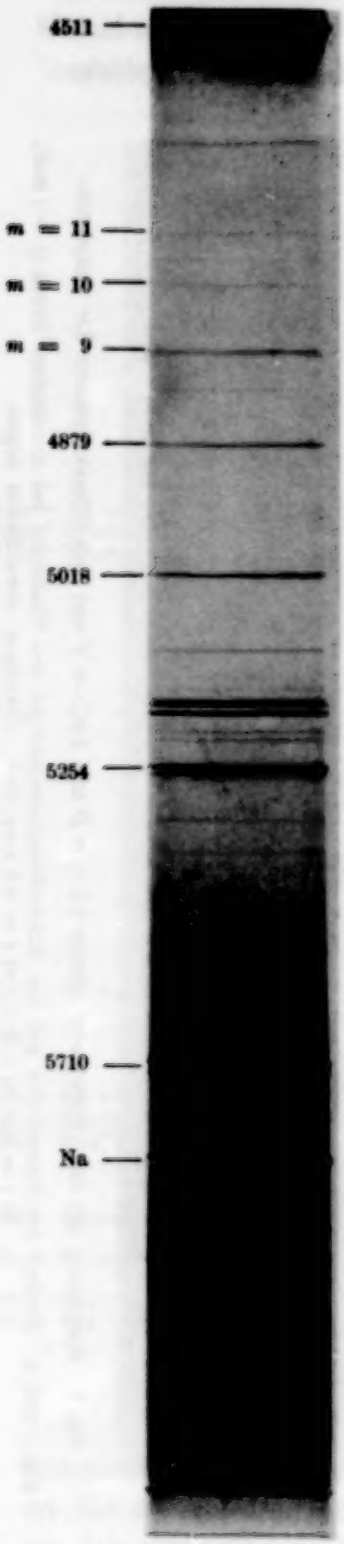


Fig. 3. Hauptserie des Indiums. Grundgas: 20 mm Neon, Rohrtemperatur 1200° C, Dampfdruck etwa 0,01 mm, Stromdichte 5 Amp./cm².

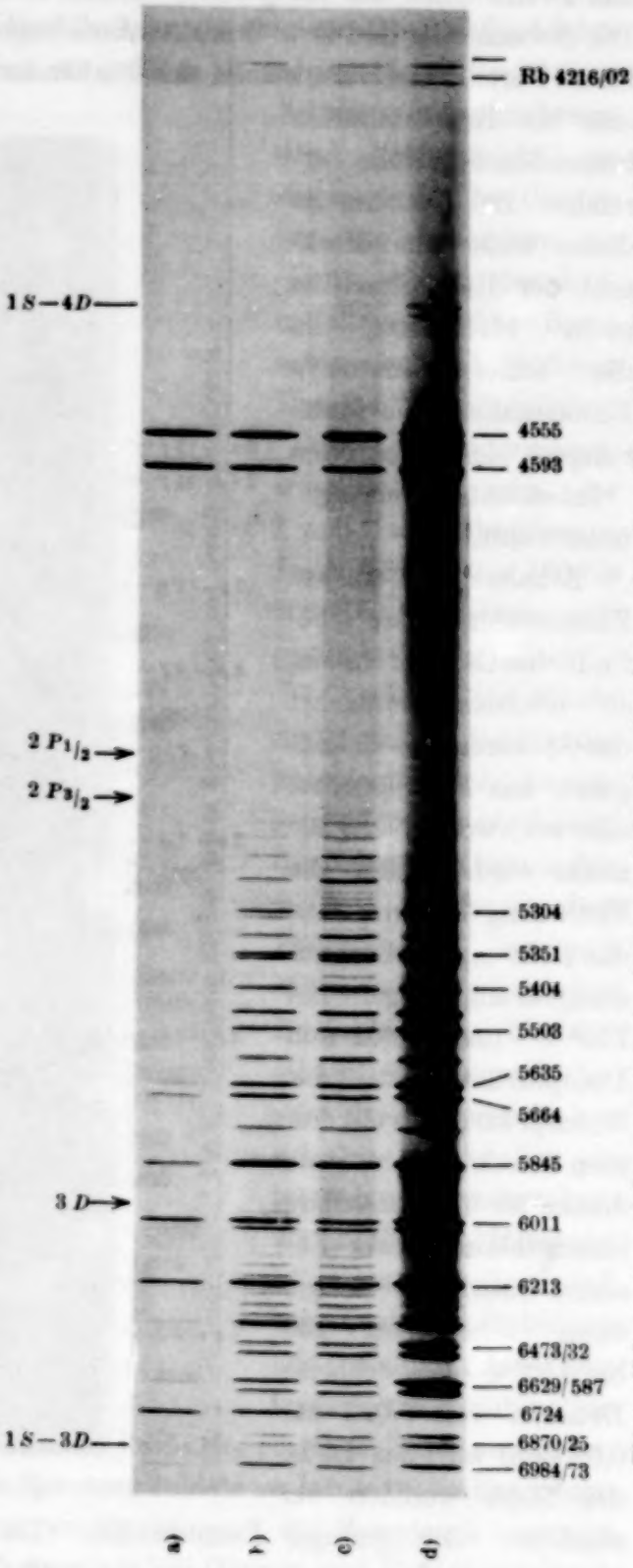


Fig. 4. Nebenserien und Bergmannserie des Cäsiums mit den Grenzkontinuen. Grundgas: Neon, Stromdichte: 1 bis 5 Amp. cm². Dampfdruck: a) 0,002 mm, b) 0,02 mm, c) 0,1 mm, d) 100 mm.

positive Säule sich einzuschnüren und nimmt mit steigendem Dampfdruck an Leuchtdichte außerordentlich zu. Diese Entwicklung wurde bis nahe an 100 mm Dampfdruck verfolgt, wo die Einschnürung ungefähr den Grad erreicht, den die Säule in Quecksilberdampf bei demselben Druck besitzt. Der Gradient der Säule beträgt bei kleinen Drucken nur 0,3 Volt/cm, mit beginnender Einschnürung nimmt er zu bis etwa 5 Volt/cm bei dem höchsten Drucke.

Die Farbänderung wird durch die Spektrogramme der Fig. 4 verständlich. Bei $p = 0{,}002$ mm ist nur das Hauptseriendublett $\lambda = 4555 - 93$ intensiv, daher die blaue Farbe der Säule. Schon bei $p = 0{,}02$ mm ist ein intensives Rekombinationsspektrum vorhanden, in welchem man die Grenzkontinuen der Nebenserie und der Bergmannserie unterscheiden kann. Letzteres ist an Intensität dem der Nebenserie vergleichbar. Mit steigendem Druck nehmen vor allem die erste Nebenserie und die Bergmannserie außerordentlich an Intensität zu; das Grenzkontinuum erscheint als ein einziges Band, das sich von etwa 6400 Å bis ins langwellige Ultraviolett hinzieht (Fig. 5). Durch den Druck wird das Grenzkontinuum der Bergmannserie in höherem Maße verstärkt als das der Nebenserie.

Das Grenzkontinuum der Hauptserie ist schwach, was, wie gesagt, eine allgemeine Erscheinung ist. Die von Mohler[1]) beobachtete „verbotene" Serie $1S - mD$ wird ebenfalls erhalten; sie erscheint auf der kurzwelligen Seite der Hauptseriendubletts und kann auf den Spektrogrammen bis zur Laufzahl $m = 13$ verfolgt werden. Diese Serie tritt bei höherem Druck vollständig vom ersten Gliede an auf. Dieses ($\lambda = 6849{,}6 - 6895{,}7$) ist in Fig. 4 nicht gut zu unterscheiden wegen der Nähe der

[1]) F. L. Mohler, l. c.

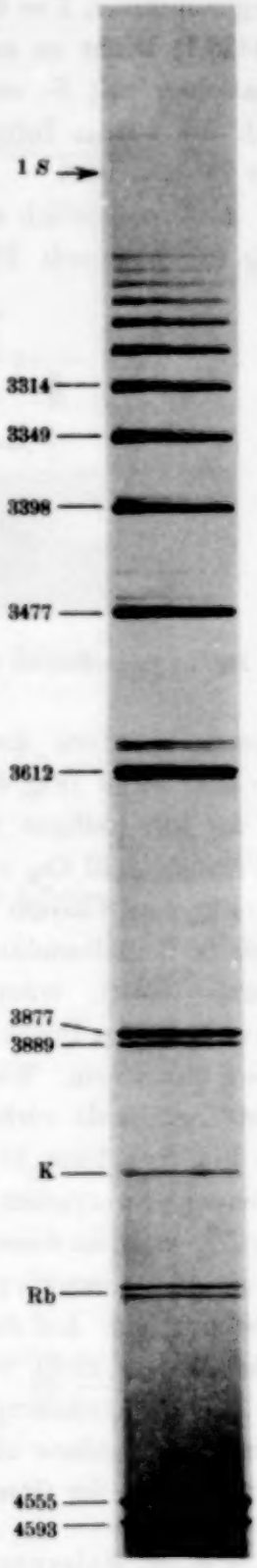


Fig. 5. Hauptserie des Cäsiums mit dem Grenzkontinuum. Grundgas: Neon. Stromdichte: 2 Amp./cm², Dampfdruck: 2 mm

Bergmannlinien $\lambda = 6870 - 25$, dagegen ist das zweite Glied ($\lambda = 4417{,}7 - 4426{,}1$) leicht zu erkennen. Bei höherem Druck erscheinen auch Kombinationen mit S- und F-Termen, die in Fig. 5 nicht deutlich zu sehen sind. Im nahen Infrarot (Fig. 6) treten die Linien $\lambda = 8053$ und 7990[1]) sehr intensiv auf.

Außerordentlich stark ist die Reabsorption des Resonanzlinienquants (Fig. 6, vgl. auch Fig. 11); dieser Vorgang macht sich auch bei den

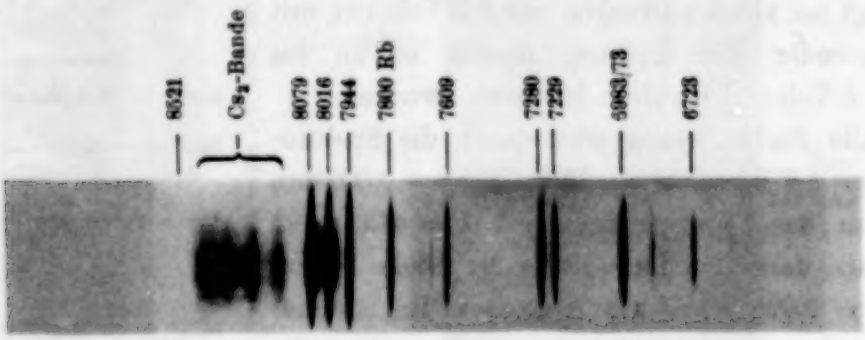


Fig. 6. Resonanzlinie 8521 des Cäsiums mit Cs_2-Bande. Dampfdruck: etwa 20 mm.

höheren Gliedern der Hauptserie bemerkbar, z. B. bei dem Dublett $\lambda = 4555 - 93$ (Fig. 4), welches stark selbstumgekehrt ist. Die Bande auf der kurzwelligen Seite der Resonanzlinie $\lambda = 8521$ ist ohne Zweifel auf ein Molekül Cs_2 zurückzuführen[2]).

Ein dem Cäsium vollkommen analoges Verhalten besitzt die positive Säule in Rubidiumdampf. Bei kleinem Druck ($p = 0{,}002$ mm) ist die Entladung violett, entsprechend dem Hauptseriendublett $\lambda = 4202 - 16$. Mit steigendem Druck wird die Entladung weiß und schnürt sich von etwa $p = 1$ mm an ein. Wie bei Cäsium ist eine erhebliche Zunahme der Leuchtdichte der Säule vorhanden.

Bei Rubidium ist im Vergleich zu Cäsium das Grenzkontinuum der Nebenserie wesentlich stärker ausgebildet als das der Bergmannserie (Fig. 7). Auch an diesen Spektrogrammen ist eine außerordentliche Zunahme der ersten Nebenserie gegenüber der Hauptserie als Folge steigenden Druckes zu beobachten. Auf die üblichen Begleiterscheinungen des Rekombinationsspektrums sei nicht weiter hingewiesen.

Dem Kaliumdampf fehlt bei kleinen Drucken die bei Cäsium und Rubidium vorhandene charakteristische Färbung, da das zweite Glied der Hauptserie an der Grenze der Sichtbarkeit liegt. Zudem wird die Entladung

[1]) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **50**, 713, 1916.
[2]) R. Rompe, ZS. f. Phys. **74**, 175, 1932.

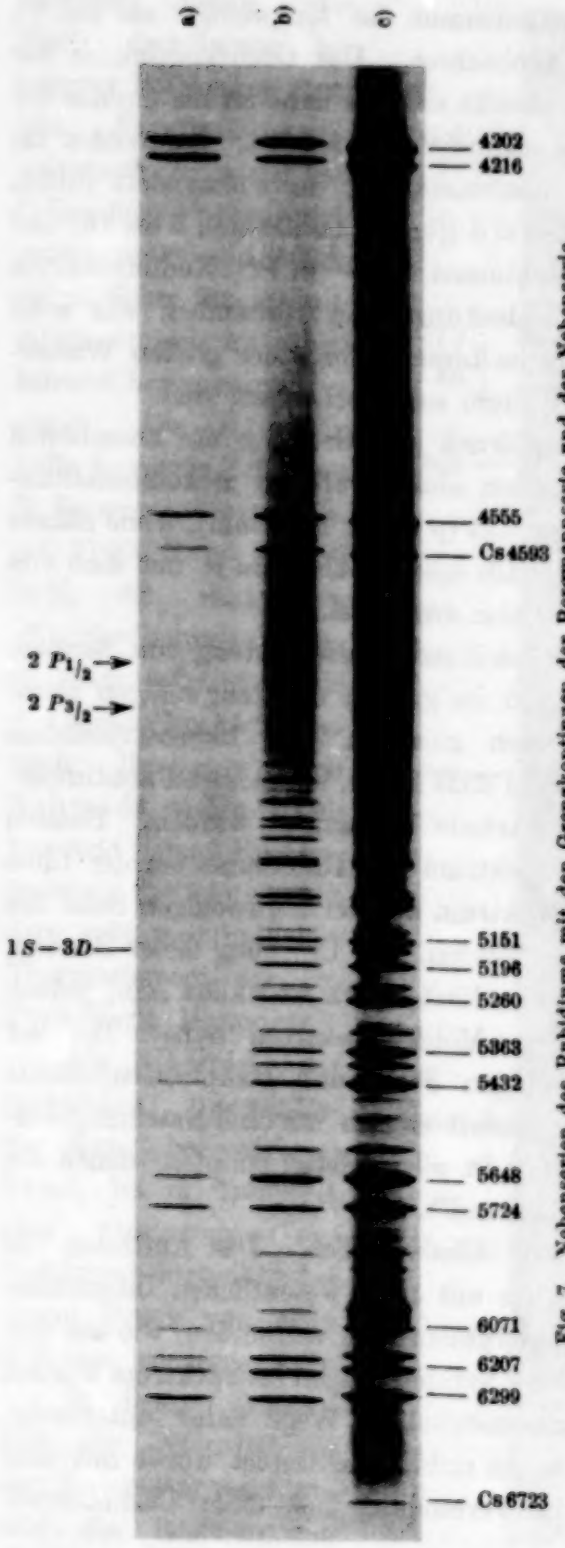


Fig. 7. Nebenserien des Rubidiums mit den Grenzkontinuen der Bergmannserie und der Nebenserie. Grundgas: Neon, Stromdichte: 1 bis 5 Amp./cm², Dampfdruck: a) 0,002 mm, b) 0,12 mm, c) 50 mm.

Fig. 8. Nebenserien des Kaliums mit dem Grenzkontinuum und Kombinationen 2 P – m P. Grundgas: Neon, Dampfdruck: 10 mm, Stromdichte: 0,5 Amp./cm².

durch die Resonanzlinie des fast immer spurenweise vorhandenen Natriums verfärbt (Fig. 8). Das Bergmannkontinuum ist langwelliger als bei Cs und Rb und wurde daher nicht beobachtet. Das Grenzkontinuum der Nebenserie ist sehr intensiv und erstreckt sich bis nahe an die Grenze der Hauptserie (Fig. 9), deren Grenzkontinuum schwach ist. Zahlreicher als bei Cs und Rb sind verbotene Kombinationen; im Ultraviolett finden sich die Serien $1S - mD$ und $1S - mS$ (für die Laufzahlen 5 bis 16) und im Bereich der Nebenserien Kombinationen $2P - mP$. Kombinationen von $2P$ mit F-Termen sind nur andeutungsweise vorhanden, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß solche Linien infolge der großen Wasserstoffähnlichkeit des F-Terms bei Kalium sehr verbreitert sind.

Bei Natrium wurde der Dampfdruck aus Gründen des chemischen Verhaltens auf eine für das Auftreten eines kräftigen Rekombinationsspektrums hinreichende Höhe beschränkt ($p = 0{,}1$ bis 1 mm). Eine nähere Beschreibung dieses Spektrums (Fig. 10) erübrigt sich, da es mit dem von Bartels[1]) gefundenen vollkommen übereinstimmt.

Ein bedeutendes Maß erreicht bei Natrium die Bildung von Banden. Neben den bekannten Molekülbanden im grünen und langwelligen ultravioletten Teil des Spektrums treten zwischen den Nebenserienlinien $\lambda = 4546$ und 4498 sowie $\lambda = 4393$ und 4324 kurze, anscheinend kontinuierliche Banden auf, die auch von Bartels beobachtet wurden. Banden ähnlicher Beschaffenheit sind im Spektrum des Rubidiums bei der Linie $\lambda = 6071$ (Fig. 7) und im Kaliumspektrum auf der kurzwelligen Seite des Dubletts $\lambda = 5802-5783$ (Fig. 8) vorhanden. Der Ursprung dieser Banden, die anscheinend kontinuierlich sind, dürfte noch ungeklärt sein, jedoch liegt ein Zusammenhang mit dem Molekülspektrum nahe. Bei der schmalen Bande auf der kurzwelligen Seite des Hauptseriendubletts $\lambda = 3302$ des Natriums (Fig. 10) handelt es sich um eine Natrium-Neonbande. Metall-Edelgasbanden treten in allen Metalldämpfen, denen ein Edelgas zugesetzt ist, in großer Zahl auf[2]).

5. Spektrale Intensitäten bei den Alkalimetallen. Das Auftreten des Wiedervereinigungsspektrums ist stets mit einer wesentlichen Intensitätszunahme der Nebenserien und der Bergmannserie verbunden, wie aus den Spektrogrammen ersichtlich ist. Diese Veränderungen im Spektrum wurden in einigen Fällen auf spektralphotometrischem Wege näher untersucht.

Die Intensität der Serienlinien im sichtbaren Gebiet wurde mit dem 90°-Monochromator von Zeiss in Verbindung mit einer Cäsiumoxyd-

[1]) H. Bartels, ZS. f. Phys. **73**, 203, 1931.
[2]) H. Krefft u. R. Rompe, ZS. f. Phys. **73**, 681, 1932.

photozelle gemessen. Zur Eichung diente eine Wolframbandlampe bekannter Farbtemperatur. Das Empfindlichkeitsmaximum einer solchen Zelle liegt bekanntlich zwischen 8000 und 8500Å, sie ist daher für Intensitätsmessungen im nahen Infrarot hervorragend geeignet. Die in diesem Falle benutzte Zelle von R. Sewig[1]) hatte z. B. bei 11000 Å noch etwa 10% der maximalen Empfindlichkeit. Im weiteren Infrarot wurde das Spiegelspektrometer nach Rubens von Schmidt u. Haensch benutzt; die Energiemessung erfolgte mit dem sehr empfindlichen Thermoelement der Fa. Pyro-Werk, Hannover.

Als Beispiel der spektralen Intensitätsverteilung bei kleinem Druck ist in Tabelle 1 eine Ausmessung des Natriumspektrums bei einem Druck von etwa 0,01 mm wiedergegeben.

In diesem Zustand fällt die Intensität in den Serien sehr rasch ab, und die Resonanzlinie

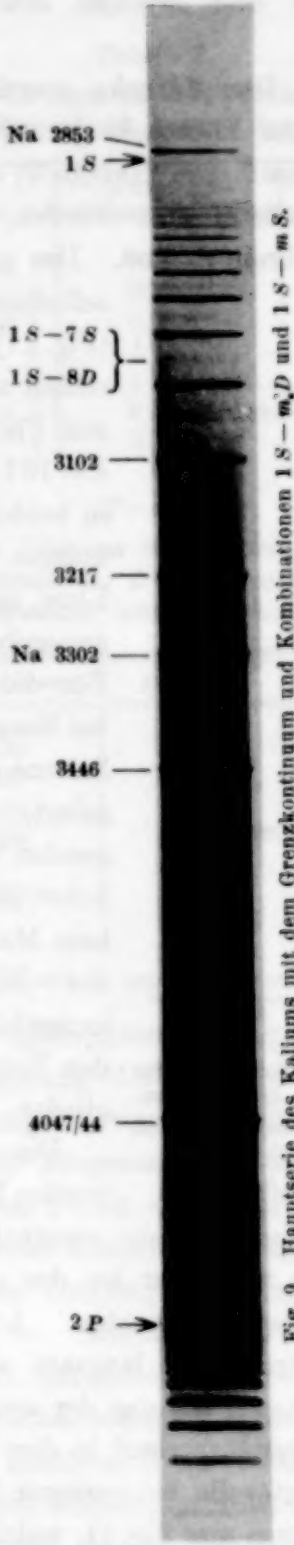


Fig. 9. Hauptserie des Kaliums mit dem Grenzkontinuum und Kombinationen $1S - m^2D$ und $1S - m^2S$. Grundgas: Neon, Dampfdruck: 10 mm, Stromdichte: 0.5 Amp./cm².

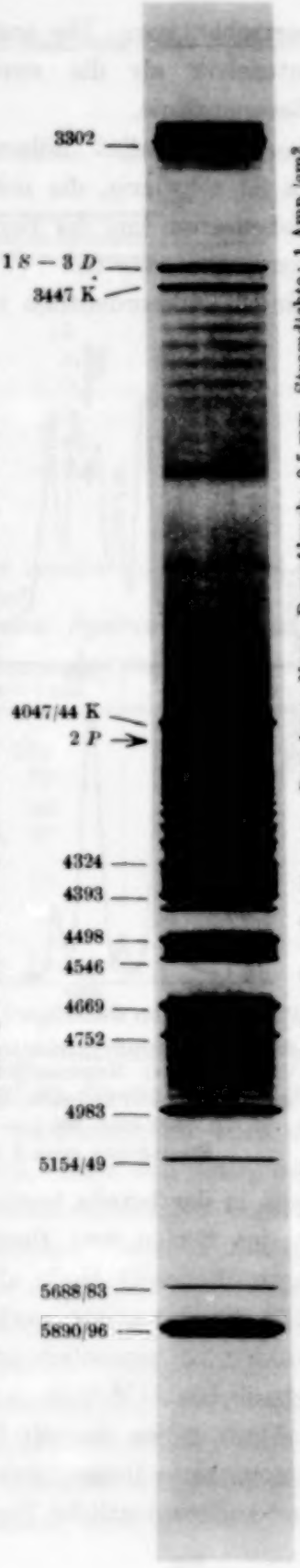


Fig. 10. Nebenserie des Natriums mit dem Grenzkontinuum. Grundgas: Neon, Dampfdruck: 0,5 mm, Stromdichte: 1 Amp./cm².

[1]) R. Sewig, ZS. f. Phys. **76**, 91, 1932.

herrscht vor. Die erste Nebenserie ist, wie bei allen Alkalimetallen, intensiver als die zweite und erreicht etwa den fünften Teil der Resonanzlinie.

Der Einfluß höherer Dampfdrucke wurde an Cäsium untersucht. Es ist schwierig, die mit der Photozelle gemessenen höheren Glieder der Nebenserien und der Bergmannserie (Tabelle 3) an das mit Thermoelement gemessene erste Glied (Tabelle 2) anzuschließen, da bei höherem Druck die Linien außerordentlich verbreitert sind. Das gilt besonders für die stark selbstumgekehrten Resonanzlinien (Fig. 11). Zum Anschluß der Meßreihen mit Thermoelement an die mit Photozelle wurde das Dublett $\lambda = 10124-10025$ benutzt, welches in beiden Fällen gemessen werden konnte. Der in Tabelle 3 für diese Linie und für $\lambda = 14695-13588$ angegebene Wert ist *also unsicher*. Für die Resonanzlinie wurde der bei Messung mit der Photozelle erhaltene größte Ausschlag zugrunde gelegt, indem dieser gleich 100 gesetzt wurde. Diese Festsetzung liefert natürlich bei höherem Druck kein Maß für die wahre Intensität der Resonanzlinie, gibt aber immerhin einen Anhaltspunkt für den Vergleich der höheren Serienglieder.

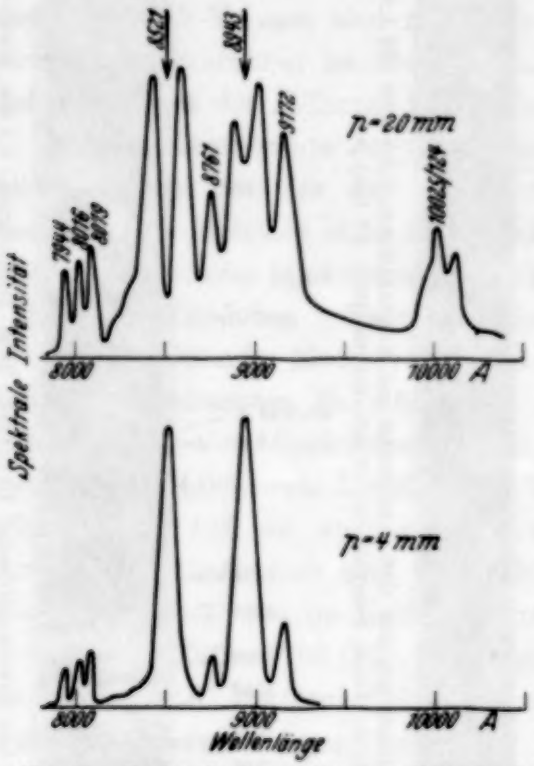


Fig. 11. Spektrale Intensitätsverteilung in der Umgebung der Resonanzlinien des Cäsiums. Ausmessung mit Photozelle, Spaltbreite 0,05 mm (32 Amp. bei $\lambda = 8500$). Stromdichte etwa 3 Amp./cm².

Durch steigenden Dampfdruck werden Nebenserien und Bergmannserie in der bereits beschriebenen Weise verstärkt. Der Intensitätsverlauf in den Serien wird flacher und zwar bei der ersten Nebenserie in ausgesprochenerem Maße als bei der zweiten. Auch in der Bergmannserie fällt die Intensität verhältnismäßig langsam ab, und schon das zweite Dublett ist wesentlich intensiver als das der zweiten Nebenserie. Ein anschauliches Bild vom Intensitätsverlauf in der Umgebung des Resonanzdubletts geben die mit Photozelle bei geringer Spaltweite (0,05 mm) aufgenommenen Intensitätskurven von Fig. 11, welche die starke Selbstumkehr und außerordentliche Verbreiterung der Resonanzlinien zeigen. Die Bande

auf der kurzwelligen Seite von $\lambda = 8521$ erscheint auch auf dem Spektrogramm von Fig. 6.

Tabelle 1.

Spektrale Intensitäten des Natriums in der positiven Säule. Druck 0,01 mm, *Stromdichte* 1 Amp./cm².

Serie	Wellenlänge	Relative Intensität
Hauptserie	5 896/90	100
I. Nebenserie	8 195/83	19
	5 688/83	1,2
	4 983/79	< 0,2
II. Nebenserie	11 404/382	10
	6 161/54	0,3
	5 154/49	< 0,1

Tabelle 2.

Spektrale Intensitäten des Cäsiums im Infrarot bei verschiedenen Drucken. Stromdichte: 2 *bis* 5 Amp./cm². (*Gemessen mit Spiegelspektrometer und Thermoelement, Spaltweite* 0,25 mm.)

λ	$p = 28$ mm	$p = 8$ mm	$p = 4$ mm	$p = 0{,}1$ mm
8 521	100	100	100	100
8 943	96	85	79	72
14 694	40	33	28	18
13 588	38	32	27	16
10 124 / 10 025	23	16	13	12

II. Rekombination und stufenweise Anregung.

1. Die beobachteten Intensitätsänderungen im Spektrum der Alkalidämpfe, welche bei Steigerung des Dampfdruckes stattfinden, sind nur durch stufenweise Anregung verständlich. Hierauf ist die große Intensität der Nebenserien und der Bergmannserie und wahrscheinlich auch der Intensitätsverlauf in diesen Serien zurückzuführen. Über den Anregungsvorgang aus dem 2 *P*-Niveau können allerdings keine eindeutigen Angaben gemacht werden, da dieser Vorgang von verschiedenen Faktoren abhängt, über die wenig bekannt ist. Die Konzentration angeregter Atome kann ungefähr denselben Wert annehmen wie bei Atomen mit metastabilen Termen, wo schon bei verhältnismäßig schwacher Anregung infolge von Stößen zweiter Art mit Elektronen ein Grenzwert erreicht wird. Dieser Grenzwert stellt sich beim Alkaliatom wahrscheinlich erst bei wesentlich stärkerer Anregung ein, wie sie bei den hier betrachteten Entladungen vorliegt. Für eine Anreicherung von 2 *P*-Atomen wird, besonders bei

höherem Druck, auch durch die intensive Reabsorption der Resonanzlinie gesorgt. Auch über den Anregungsquerschnitt des 2 *P*-Terms sind keine Angaben vorhanden. Von großer Bedeutung ist sicherlich die im Vergleich zum Grundzustand sehr viel kleinere Anregungsspannung des angeregten Atoms, was bei dem in der Säule vorliegenden Mechanismus der Elektronendiffusion zur Folge haben muß, daß eine große Zahl von Elektronen in

Tabelle 3.

Einfluß des Dampfdrucks auf die spektralen Intensitäten des Cäsiums in der positiven Säule. Stromdichte: 2 *bis* 5 Amp./cm². *(Gemessen mit Photozelle bei einer Spaltweite von* 0,05 mm.)

Serie	Wellenlänge	$p = 28$ mm	$p = 4$ mm	$p = 0{,}1$ mm
Hauptserie	8 521[1])	$\binom{100}{97}$	$\binom{100}{100}$	$\binom{100}{58}$
	8 943			
I. Nebenserie	36 127	nicht gemessen		
	34 892			
	30 100			
	9 172	60	32	7
	8 761	43	17,5	3,5
	6 973	29,5	15	—
	6 723	15,5	7	—
	6 213	18,5	5	—
	6 010	11,0	—	—
	5 845	11,0	—	—
	5 664	6,0	—	—
II. Nebenserie	14 695[2])	$\binom{87}{83}$	$\binom{61}{60}$	$\binom{37}{35}$
	13 588			
	7 944	26,0	14	6
	7 609	27,0	5	2
	6 587	9	2,5	—
	6 355	5	—	—
Bergmannserie	10 124[3])	(50)	(27)	(25)
	10 025			
	8 079	43	20	5
	8 016	38	16	6
	7 280	25	12	—
	7 229	14,5	8	—
	6 870	8,5	4	—
	6 825	6,0	2,5	—
	6 629	4,0	1,5	—
	6 587	—	—	—
	6 473	3	—	—

[1]) Maximum in der Intensitätskurve (vgl. Fig. 11).

[2]) Nach Messungen mit Thermoelement.

[3]) Wegen Verbreiterung wahrscheinlich zu klein angegeben im Verhältnis zu höheren Gliedern.

Energieaustausch mit angeregten Atomen tritt und verhältnismäßig wenige dazu kommen, die zur Anregung des Grundzustandes benötigte Energie anzusammeln.

2. Über den „Rekombinationsquerschnitt" der Dubletterme können wir aus dem Beobachtungsmaterial entnehmen, daß die Einfangewahrscheinlichkeit für S-Terme klein und für P- und D-Terme wesentlich größer ist. Diese Feststellung gilt für Alkalien und Erdmetalle, ist also unabhängig davon, ob ein S- oder ein P-Term Grundzustand des Atoms ist. Im allgemeinen ist das Grenzkontinuum der Nebenserie am stärksten ausgebildet, aber auch das der Bergmannserie kann unter Umständen sehr intensiv werden, wie z. B. bei Cäsium. Die Intensität dieser zwei Grenzkontinuen ist aber nicht allein durch die Rekombinationseigenschaften des 2 P- bzw. 3 D-Terms bestimmt, da das Intensitätsverhältnis von den Betriebsbedingungen abhängt. Dieses Verhalten deutet vielmehr auf einen Einfluß der Elektronentemperatur hin.

Über die Wahrscheinlichkeit der Rekombination als Funktion der Elektronengeschwindigkeit ist sehr wenig bekannt, Messungen liegen nur von Mohler und Boeckner[1]) vor. Hiernach nimmt die Wahrscheinlichkeit sehr rasch mit der Geschwindigkeit ab. Aus der Intensitätsverteilung im Grenzkontinuum der in der positiven Säule auftretenden Spektren kann man über die „Rekombinationsfunktion" eine Aussage machen, da die Elektronen bekanntlich eine ungefähr Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung besitzen, deren Temperatur durch Sondenmessungen bestimmt werden kann. Allerdings würde man über die Rekombination sehr langsamer Elektronen nichts sagen können, da das Grenzkontinuum in die Serie eindringt, und der Übergang in die Serie ein ganz allmählicher ist: man muß berücksichtigen, daß hohe Ionenfelder vorliegen, durch deren Anwesenheit die Verhältnisse sicherlich sehr kompliziert werden. Wie aus den Spektrogrammen ersichtlich ist, besitzen alle Grenzkontinuen einen monotonen Intensitätsverlauf, wobei die Serie allmählich in das Kontinuum übergeht. Das Grenzkontinuum der Nebenserie erstreckt sich bei allen Alkalimetallen ungefähr bis an die Hauptseriengrenze.

3. Stufenweise Anregung und Rekombination treten in der positiven Säule nicht zufällig nebeneinander auf, sondern es besteht vielmehr ein enger Zusammenhang zwischen beiden. Rekombination in das 2 P-Niveau findet immer erst dann statt, wenn auch Anregung aus diesem Niveau vorhanden ist; die Intensität von Serie und dazugehörigem Grenzkontinuum

[1]) F. L. Mohler u. C. Boeckner, l. c.

gehen parallel miteinander. Dieser Zusammenhang kann eine Frage der Ionendichte sein, und wenn man annimmt, daß die Ionenausbeute aus dem 2 *P*-Niveau wesentlich größer ist als aus dem Grundzustand, dann ist es erklärlich, daß sich größere Ionendichten erst dann einstellen, wenn genügend angeregte Atome vorhanden sind. Dadurch müßte ein Zusammenhang zwischen Rekombination und stufenweiser Anregung notwendigerweise bestehen. Allerdings ist damit noch nicht erklärt, daß bei starker Anregung aus dem 2 *P*-Niveau auch die Rekombination in dasselbe Niveau stark ist, auch wäre das bei Cäsium beobachtete Verhalten des Bergmannserienkontinuums nicht verständlich. Dieses Grenzkontinuum nimmt mit dem Druck rascher zu als das der Nebenserie, der 3 *D*-Term wird also von der Rekombination in steigendem Maße bevorzugt. Das gleiche gilt von der Anregung dieses Terms. Man kann also sagen, daß, wenn in der Säule ein Niveau stark angeregt wird, die Rekombination in dasselbe Niveau ebenfalls stark ist. Diese Gesetzmäßigkeit wird vom Standpunkt der Elektronenkinetik verständlich. Wird der Dampfdruck in der Säule geändert, so ändert sich auch die Elektronentemperatur, und damit ergeben sich neue Bedingungen für die Rekombinationsvorgänge. Der Zusammenhang zwischen Anregung und Rekombination ist vielleicht so zu verstehen, daß die bei der Anregung eines Terms sich ergebenden Elektronengeschwindigkeiten den für die Rekombination in denselben Term günstigsten Wert annehmen.

Der für das Wiedervereinigungsleuchten charakteristische langsame Intensitätsabfall in den Serien wird häufig, wie schon erwähnt, mit der Besetzung höherer Terme durch Rekombination erklärt. Diese Auffassung ist aber wegen des engen Zusammenhanges von Rekombination und stufenweiser Anregung nicht stichhaltig, da die große Intensität höherer Serienglieder auch eine Folge der stufenweisen Anregung sein kann. Über diese Art der Anregung liegen bisher keine Messungen vor, so daß man nichts über die zu erwartende Intensitätsverteilung in der Serie aussagen kann.

III. Folgerungen für den Mechanismus der positiven Säule.

Die Theorie des Gradienten beruht bekanntlich auf Betrachtungen der Energiebilanz der positiven Säule. Hierbei spielt der Energieverlust in der Säule durch Rekombination im Volumen eine wichtige Rolle[1]). Eine Angabe über die Größe dieses Verlustes ist aber aus verschiedenen Gründen schwer zu machen. Im Prinzip läßt sich natürlich, etwa durch

[1]) Vgl. z. B. R. Seeliger, Phys. ZS. **33**, 281, 1932.

absolute Strahlungsmessung in Verbindung mit einem passenden Filter, die im Grenzkontinuum abgestrahlte Leistung absolut und im Verhältnis zum Serienspektrum oder zur Energieaufnahme der Säule angeben, jedoch ist zu berücksichtigen, daß der vom Kontinuum eingenommene Bereich nicht genau definierbar ist, da Serie und Kontinuum ineinander übergehen, und dieses, besonders bei höheren Drucken, weit in die Serie hineindringt. Es läßt sich auch nicht entscheiden, bis zu welchem Grade die Intensität der höheren Serienglieder auf Rekombinationen in höhere Niveaus zurückzuführen ist, und in welchem Maße solche Vorgänge zur Emission von Grenzkontinuen Veranlassung geben, die wegen ihrer Lage im Infrarot sich der direkten Beobachtung entziehen. Diese Vorgänge können allerdings, wenn unsere Betrachtungen über den Zusammenhang von Rekombination und stufenweiser Anregung richtig sind, keine wesentliche Rolle spielen. Eine andere Frage ist, ob jeder Rekombinationsvorgang mit Strahlungsabgabe verbunden ist: aus Gründen der Symmetrie sollte man eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür erwarten, daß die Rekombinationsenergie von einem freien Elektron übernommen wird (Dreierstoß), denn ein solcher Vorgang entspricht genau dem der Ionisation durch Elektronenstoß[1]). Aus diesen Überlegungen ist es verständlich, warum eine genaue Angabe der durch Rekombination umgesetzten Leistung schwierig ist. Eine Schätzung auf Grund des Spektrogramms von Cäsium ergibt, daß nur ein verhältnismäßig geringer Teil der im sichtbaren Gebiet abgegebenen Strahlung auf das Grenzkontinuum der Bergmann- und Nebenserien entfällt.

Der Zusammenhang zwischen Rekombination und stufenweiser Anregung ist ohne Zweifel von Bedeutung für den Mechanismus der Säule. Offenbar ist jeder Zustand der Säule durch ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen Atomen verschiedener Anregungszustände charakterisiert. Wird die Stromdichte oder der Dampfdruck geändert, so stellt sich auch ein neues Gleichgewicht ein, und es ergeben sich veränderte Bedingungen für den Energieaustausch zwischen Elektronen und Atomen. Dadurch wird einerseits die Elektronentemperatur beeinflußt, und andererseits ergeben sich für die Energiebilanz der Säule neue Verhältnisse, über deren Auswirkung auf den Gradienten zunächst nichts ausgesagt werden kann, da zahlreiche Einzelvorgänge beteiligt sind. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, daß anscheinend bei allen Metalldämpfen mit Dublettserien die positive Säule in einem weiten Druckbereich eine steigende

[1]) Näheres hierüber wird Herr Rompe demnächst in dieser Zeitschrift mitteilen.

Charakteristik besitzt [nachgewiesen für Thallium[1]), Cäsium und Rubidium]. Man wird vermuten können, daß dieses Verhalten des Gradienten in engster Weise mit dem Mechanismus von Rekombination und stufenweiser Anregung zusammenhängt.

Durch die Rekombination in der Säule ist erwiesen, daß bei nicht ganz kleinen Drucken erhebliche Ionendichten vorliegen. Bei dieser Sachlage ist es fraglich, ob die üblichen Bewegungsgleichungen für die Diffusion der Elektronen in der Säule berechtigt sind, und ob nicht durch die Ionenfelder wesentlich kompliziertere Verhältnisse geschaffen werden.

Verfolgen wir zusammenfassend die Vorgänge in der positiven Säule von kleinen Dampfdrucken ausgehend bis zu dem Zustand der eingeschnürten Hochdruckentladung, so ergibt sich auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmaterials folgende Entwicklung: Bei sehr kleinen Drucken ($1 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ mm) besteht der größte Teil des quantenhaften Energieaustausches zwischen Elektronen und Metallatomen in Anregungsstößen aus dem Grundzustand, welche vorwiegend zur Anregung der Resonanzlinie führen. In diesem Zustande besitzt die Resonanzlinie bei weitem die größte Intensität, die Nebenserien sind verhältnismäßig schwach, und der Intensitätsabfall in den Serien ist so rasch, daß schon die zweiten Glieder vollkommen unbedeutend sind. Die absolute Ausbeute der Resonanzlinie nimmt bei geeigneten Stromdichte- und Dampfdruckbedingungen sehr große Werte an; bei Natrium wurde eine maximale Lichtausbeute von 370 Lumen pro Watt gefunden[2]), das bedeutet, energiemäßig ausgedrückt, daß bis zu 70%[3]) der dem Entladungsrohr zugeführten Energie in Gestalt der Resonanzlinie abgestrahlt werden können. Bei Cäsium dürfte sich ein noch größerer Wert ergeben. Diese große Ausbeute erhält man aber nur bei kleinen Werten von Druck und Stromdichte; wenn diese erhöht werden, fällt die Ausbeute sehr rasch ab. Die Ursache hiervon sind Reabsorption des Resonanzquants (Druckeffekt) und Energieaustausch zwischen Elektronen und angeregten Atomen im 2 *P*-Zustand (Stromdichteeffekt). Der 2 *P*-Term beginnt sich an die Stelle des Grundzustandes zu setzen; für den Energieaustausch zwischen Elektronen und Atomen ergeben sich neue Verhältnisse, die durch die

---

[1]) H. Krefft, M. Pirani u. R. Rompe, Techn.-Wiss. Abh. d. Osram-Konzerns **2**, 24, 1931.

[2]) M. Pirani, Phys. ZS. **31**, 1078, 1930.

[3]) Das mechanische Lichtäquivalent ist 690 Lumen/Watt. Da die Augenempfindlichkeit für das Natriumdublett 0,765 ist, würde eine Ausbeute von 525 Lumen/Watt einer Umwandlung von Strahlung in Licht mit einem Wirkungsgrad von 100% entsprechen.

kleinere Anregungsspannung des 2 P-Terms, seine Anregungsfunktion, die vermutlich von der des Grundterms abweicht, und seinen ohne Zweifel größeren Anregungsquerschnitt bedingt sind. Damit dürfte die Elektronenkinetik eine wesentliche Veränderung erfahren. Auf die eine Folge der wachsenden Konzentration von angeregten Atomen, die Rückgabe von Anregungsenergie an die Elektronen durch Stoß zweiter Art[1]), sei hier nicht weiter eingegangen, die andere uns hier interessierende ist die stufenweise Anregung, durch welche die Nebenserien und die Bergmannserie eine rasche Intensitätssteigerung erfahren und die Ionendichte große Werte annimmt. Die beschriebene Entwicklung setzt bei den Alkalien bei einem Druck von etwa 0,01 mm ein; sie wird durch eine Steigerung des Druckes rasch gefördert. Bei einigen Millimetern Druck löst sich die Säule von der Wand ab, wir haben eine eingeschnürte Entladung, deren Gradient mit dem Dampfdruck zunimmt. Durch die Einschnürung wird die Stromdichte wesentlich erhöht, der Energieaustausch zwischen Elektronen und angeregten Atomen erfährt also eine Steigerung. Schließlich muß eine noch stärkere Anregung dazu führen, daß höhere Niveaus an die Stelle des 2 P-Terms treten. Eine solche Entwicklung tritt bei Cäsium in Erscheinung, wo die Bergmannserie und, entsprechend dem immer vorhandenen Zusammenhang zwischen Anregung und Rekombination, ihr Grenzkontinuum sehr intensiv werden.

---

[1]) H. Krefft, M. Pirani u. R. Rompe, l. c.

Über die Austrittsarbeit der Elektronen aus Metallen.

Von **Ig. Tamm** und **D. Blochinzev** in Moskau.

(Eingegangen am 4. Juli 1932.)

Sieht man von der atomistischen Struktur der Metalle ab und benutzt man das Hartree-Fockschе Verfahren des „selfconsisted field", so gelangt man bei der Berechnung der Austrittsarbeit χ in erster Näherung zu demselben Ergebnis wie nach dem Fermi-Thomasschen Verfahren, nämlich daß die Potentialschwelle an der Metalloberfläche gleich der Nullpunktsenergie der Elektronen und daß somit χ gleich Null ist. Berechnet man dagegen nach derselben Methode die Arbeit, die durch die Bildkräfte bei der Entfernung eines Elektrons aus dem Metall geleistet wird, so erhält man Werte von χ, die in einer befriedigenden Übereinstimmung mit der Erfahrung stehen.

1. Bekanntlich kann die Austrittsarbeit χ der Elektronen entweder durch Anwesenheit einer Potentialschwelle an der Metalloberfläche oder durch die Wirkung der Bildkraft erklärt werden. In der klassischen Physik konnte keine von den beiden Auffassungen zu einer quantitativen Theorie ausgearbeitet werden; insbesondere müßte klassisch die durch die Bildkräfte bedingte Austrittsarbeit wesentlich von dem Durchmesser des Elektrons abhängen.

Da es uns nur auf das Verständnis allgemeiner Zusammenhänge ankommt, wollen wir überall im folgenden von der atomistischen Struktur des Metalls gänzlich absehen und eine gleichmäßige Dichteverteilung der positiven Ionenladungen annehmen; die Temperatur soll gleich 0^0 abs. sein. Die Eigenschaften des Metalls werden also in dieser Näherung bloß durch die Zahl z der freien Elektronen pro Atom und durch das Atomvolumen v bestimmt.

2. Wendet man nun das Fermi-Thomassche Verfahren auf die Bestimmung der Elektronenverteilung an der Metalloberfläche an und sieht man von der Bildkraft ab, so erhält man für χ den Wert Null[1]). Man könnte aber denken, daß in der Wellenmechanik das Ausragen der Elektronenwolke in das klassisch verbotene Gebiet außerhalb des Metalls (Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht an der Oberfläche) doch eine positive Austrittsarbeit bedingen wird.

Nach dem Hartree-Fockschen Verfahren kann die Bestimmung der Ladungsverteilung auf ein Minimalproblem zurückgeführt werden. Zur Lösung des Problems kann die Ritzsche Methode benutzt werden. Das Metall sei unendlich und erfülle den Halbraum $x \leqq 0$. Man gehe von

[1]) J. Frenkel, ZS. f. Phys. **51**, 232, 1928.

einer passenden Funktion $U(x, \alpha_i)$ aus, die von einer Anzahl von Parametern α_i abhängen und in nullter Näherung das auf die Elektronen wirkende Potentialfeld approximieren soll. Man bestimme die Eigenfunktionen $\psi(\chi, \alpha_i)$ der einzelnen Elektronen im Felde $U(x, \alpha_i)$, sowie die Dichte $\varrho_-(x, \alpha_i)$ der Ladungswolke, die der Gesamtheit der Leitungselektronen des Metalls entspricht. Die möglichen Werte der Parameter α_i sind durch die Beziehung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varrho \, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \{\varrho_-(x, \alpha_i) + \varrho_+\} \, dx = q \tag{1}$$

verknüpft, wo ϱ_+ die Dichte der positiven Ionenladungen ($\varrho_+ = \text{const}$, wenn $x \leqq 0$, $\varrho_+ = 0$, wenn $x \geqq 0$) und q die gesamte pro Flächeneinheit berechnete elektrische Ladung des Metalls bedeutet. Ist das Metall neutral, was wir voraussetzen wollen, so ist $q = 0$ zu setzen.

Nun hat man die Eigenfunktionen $\psi(x, \alpha_i)$ in das Focksche Energieintegral[1]) einzusetzen und diejenigen Werte α_{i0} der α_i zu bestimmen, die dem Minimum des Integrals entsprechen. Das elektrische Potential φ an der Metalloberfläche läßt sich sodann in erster Näherung nach der Poissonschen Differentialgleichung aus der Verteilung der gesamten Elektrizitätsdichte $\varrho = \varrho_-(x, \alpha_{i0}) + \varrho_+$ berechnen.

Approximiert man die Potentialfunktion $U(x, \alpha_i)$ durch eine rechtwinklige Potentialstufe ($U = 0$, wenn $x \leqq s$, $U = C$, wenn $x \geqq s$[2]), so führen die Rechnungen zu demselben Ergebnis wie das Fermi-Tomassche Verfahren: das Minimum der Energie entspricht dem Verschwinden der Austrittsarbeit ($C = \varepsilon_0 =$ Nullpunktsenergie der Elektronen).

Wir möchten glauben, daß dies Ergebnis nicht von unserer speziellen Annahme über die Potentialfunktion $U(x, \alpha_i)$ abhängt, sondern daß erst die Berücksichtigung der atomistischen Struktur des Metalls zu einem abweichenden Resultat führen kann.

3. Der Begriff der durch die Rückwirkung des Elektrons auf das Metall bedingten Bildkraft kann in der Quantenmechanik wegen der Ungenauigkeitsrelation und der Nichtlokalisierbarkeit des Elektrons eigentlich gar nicht streng definiert werden. Wohl aber kann die bei der Entfernung eines Elektrons aus dem Metalle durch die Bildkraft geleistete Arbeit bestimmt werden: sie ist gleich dem Absolutbetrag der Differenz ΔW zwischen der

[1]) V. Fock, ZS. f. Phys. **61**, 126, 1930, Gleichung (93). Um diese Formel auf den Fall eines unendlichen Metalls anwenden zu können, muß man sie vorerst etwas umformen.

[2]) Die Potentialstufe braucht keineswegs exakt mit der Metalloberfläche $x = 0$ zusammenzufallen, sondern kann sehr wohl in einem Abstand s von atomarer Größenordnung von ihr liegen.

Energie des ungeladenen Metalls und der Energie des Metalls mit der Ladung $+e$ vermehrt um die Energie eines ins Unendliche entfernten Elektrons (angenommen, daß die Potentialschwelle gleich ε_0 ist). Im Falle eines unendlichen, den Halbraum $x \leqq 0$ erfüllenden Metalls kann man sich vorstellen, daß erst je ein Elektron pro L^2 cm^2 der Metalloberfläche aus dem Metalle entfernt wird, so daß in der Gleichung (1) $q = e/L^2$ zu setzen ist. Man hat dann die Differenz ΔW des Energieinhaltes eines zu der Oberfläche senkrechten Prismas von dem Querschnitt L^2 im geladenen und ungeladenen Zustande zu berechnen und endlich zur Grenze $L = \infty$ überzugehen.

Geht man dabei wieder von einer beliebigen Potentialfunktion $U(x, \alpha_i)$ aus, so läßt sich zeigen, daß $\Delta W = e\varphi_0$ ist, wo φ_0 den aus der Elektrizitätsverteilung $\varrho = \varrho_-(x, \alpha_{i0}) + \varrho_+$ im ungeladenen Metalle berechneten Wert des Potentials φ an der Metalloberfläche $x = 0$ bedeutet. Dies Ergebnis läßt eine äußerst einfache anschauliche Deutung zu: um das Metall elektrisch zu laden, hat man aus der Unendlichkeit die Elementarladung $+e$ an seine Oberfläche $x = 0$ zu bringen; die dazu verwendete Arbeit ist, wenn man von den in der Wirklichkeit ausschlaggebenden Bildkräften absieht, gleich

$$\Delta W = e\varphi_0. \tag{2}$$

Approximiert man wieder die Potentialfunktion $U(x, \alpha_i)$ durch eine rechtwinklige Potentialstufe, so erhält man in dieser Weise für die Austrittsarbeit χ der Elektronen aus verschiedenen Metallen Werte von der richtigen Größenordnung, die auch den Gang von χ im periodischen System qualitativ richtig wiedergeben. Um eine etwas bessere Approximation an den tatsächlichen Verlauf des Potentials φ an den Metalloberflächen zu erhalten, kann man aber wohl das Fermi-Thomassche Verfahren zur Berechnung von φ_0 anwenden. In dieser Weise erhält man aus (2):

$$\chi \text{ (in } \varepsilon\text{-Volt)} = 15\left(\frac{z}{v}\right)^{2/3}, \tag{3}$$

wo v das Grammatomvolumen des Metalls in Kubikzentimetern und z die Zahl der freien Elektronen pro Atom bedeutet.

$z = 1$ Metall	Cs	Rb	K	Na	Li	Ag	Au
χ in Volt	0,86	1,02	1,18	1,63	2,65	3,2	

$z = 2$ Metall	Ba	Sr	Ca	Mg	Cd
χ in Volt	2,16	2,30	2,78	4,23	

Einige nach (3) berechnete Werte von χ sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Größenordnung sowie der Gang von χ im periodischen System stehen in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung. Bei den Alkalien und Erdalkalien liegen sogar die Unterschiede der berechneten und der (übrigens äußerst ungenau) gemessenen Werte von χ meistens innerhalb der Fehlergrenzen, was bei der Grobheit der von uns benutzten Approximation vielleicht einem Zufall zuzuschreiben ist. Bei den anderen Metallen steigen dagegen diese Unterschiede bis 30 bis 50% an[1]).

4. Jedenfalls scheint uns der Schluß berechtigt zu sein, daß die Austrittsarbeit der Elektronen im wesentlichen durch die Bildkräfte und nicht durch eine Potentialschwelle an der Metalloberfläche bedingt wird. Die wohl durch die atomistische Struktur der Metalle bedingten Abweichungen von der Formel (3) scheinen besonders bei den Metallen von kleineren Atomvolumina wichtig zu sein.

Eine ausführliche Mitteilung erscheint demnächst in der „Phys. ZS. der Sowjetunion".

Moskau, Phys. Forschungsinstitut der Universität.

---

[1]) Exakte Messungen an Au und Ag ergaben $\chi = 4{,}7$ Volt. Nimmt man für diese Metalle $z = 2$ an, so erhält man nach (3) $\chi = 5{,}1$ Volt.

Röntgenemissionsspektrum und chemische Bindung.

I. Über Fluoreszenzanregung des $K\alpha_1\alpha_2$-Dubletts des Schwefels.

Von **Osvald Lundquist** in Lund.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juli 1932.)

Es wird über einige Versuche berichtet, das $K\alpha_1\alpha_2$-Dublett des Schwefels mit Röntgenstrahlen anzuregen. Die Arbeit ist größtenteils eine Zusammenfassung des Teils der Dissertation des Verfassers[1]), der Untersuchungen über das $K\alpha_1\alpha_2$-Dublett des Schwefels nach der Sekundärmethode behandelt. Das hier noch durch einige Verbindungen vervollständigte experimentelle Material umfaßt außer dem freien Element die folgenden Präparate: Cr_2S_3, CuS, ZnS, Ag_2S, Na_2SO_3, $CaSO_3$, $CuSO_3$, $BaSO_3$, Na_2SO_4, $CaSO_4$, $NiSO_4$ und $CuSO_4$.

Bei Aufnahmen des Röntgenemissionsspektrums eines Elementes pflegt man gewöhnlich so zu verfahren, daß man das Element oder eine seiner Verbindungen in die aufgerauhte Antikathodenfläche einer Röntgenröhre einreibt und die Substanz dann durch Kathodenstrahlenbombardement zur Emission anregt. Diese Anregungsmethode (Kathodenstrahlenanregung: Primärmethode) hat jedoch den Nachteil, daß die Substanzen durch das Kathodenstrahlenbombardement sehr stark erhitzt werden, wodurch oft chemische Umwandlungen der Substanzen eintreten. Will man diese starke Erwärmung der emittierenden Präparate vermeiden, so muß man die Anregung statt mit Kathodenstrahlen mit Röntgenstrahlen vornehmen (Fluoreszenzanregung : Sekundärmethode). Lindh und der Verfasser betonten auch schon bei ihren ersten Untersuchungen über den Einfluß der chemischen Bindung auf das $K\beta$-Spektrum der Elemente Schwefel und Phosphor die Bedeutung der Fluoreszenzanregung für das nähere Studium der Abhängigkeit der Röntgenemissionsspektren von der chemischen Bindung[2]). Aus verschiedenen Gründen konnten wir jedoch damals unsere Absicht, die Untersuchungen nach dieser Versuchsmethode fortzusetzen, nicht ausführen.

Fast alle bisherigen Untersuchungen über den Einfluß der chemischen Bindung auf die Röntgenemissionsspektren sind nach der Primärmethode durchgeführt worden. Die ersten Untersuchungen dieser Art wurden von

---

[1]) O. Lundquist, Diss. Lund, Mai 1931.

[2]) A. E. Lindh u. O. Lundquist, Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **18**, Nr. 34, 1924.

Lindh und dem Verfasser[1]) für das $K\beta$-Spektrum der Elemente Phosphor, Schwefel und Chlor, und von Bäcklin[2]) und Ray[3]) für das $K\,\alpha_1\alpha_2$-Dublett einiger der leichteren Elemente ausgeführt.

Die erwähnten Untersuchungen von Lindh und dem Verfasser zeigten, daß die Struktur der $K\beta_1$-Linie von Schwefel und Phosphor nicht nur von der emittierenden Verbindung, sondern auch von dem benutzten Antikathodenmaterial abhängig war. Der Verfasser hat während der letzten Jahre das mit Kathodenstrahlen angeregte K-Emissionsspektrum des Schwefels näher studiert und dabei — unter Verwendung verschiedener Metalle als Antikathodenmaterial — die Untersuchung auf eine größere Anzahl einfacherer Schwefelpräparate[4]) ausgedehnt. Von jeder Substanz ist sowohl das $\alpha_1\,\alpha_2$-Dublett als auch das β-Spektrum aufgenommen worden. Eine ausführliche Beschreibung der benutzten Apparatur und der erhaltenen Resultate habe ich in meiner Dissertation gegeben[5]).

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen habe ich auch Versuche gemacht, das K-Emissionsspektrum des Schwefels nach der Sekundärmethode aufzunehmen[6]). Leider ist dieser Teil der Arbeit durch ungünstige Hochspannungsverhältnisse wesentlich verzögert worden. Die benutzte Sekundärstrahlröhre sowie einige mit dieser gemachte Aufnahmen habe ich in meiner Dissertation beschrieben. Ich gebe unten eine — durch einige später gemachte Aufnahmen vervollständigte — Zusammenfassung dieses Teiles der Dissertation.

Mit Untersuchungen über Fluoreszenzanregung vom K-Spektrum des Schwefels hat sich auch Faessler beschäftigt. Seine Messungen, die sich auf das freie Element, eine Anzahl Sulfide und Sulfate wie auch auf die Verbindungen $Na_2S_2O_3$ und KCNS beziehen, hat er im vorigen Jahre in zwei Arbeiten mitgeteilt[7]).

Die Apparatur. Fig. 1 und 2 zeigen den Röntgenspektrographen im Vertikal- bzw. Horizontalschnitt. Der ausschließlich für Aufnahmen des K-Spektrums des Schwefels gebaute Apparat stimmt in seinen Grund-

---

[1]) A. E. Lindh u. O. Lundquist, Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **18**, Nr. 14, 34 und 35, 1924; O. Lundquist, ZS. f. Phys. **33**, 901, 1925.

[2]) E. Bäcklin, ZS. f. Phys. **33**, 547, 1925; ebenda **38**, 215, 1926.

[3]) B. B. Ray, Phil. Mag. **49**, 168, 1925; ebenda **50**, 505, 1925.

[4]) Rhombischer Schwefel, Sulfide, Sulfite und Sulfate.

[5]) Einige vorläufige Messungen sind früher teils in dieser Zeitschrift (ZS. f. Phys. **60**, 642, 1930) und teils in Nature **125**, 925, 1930 mitgeteilt worden.

[6]) O. Lundquist, Kungl. Fysiogr. Sällskapets i Lund Förhandl. **1**, Nr. 3, April 1931.

[7]) A. Faessler, Die Naturwissensch. **19**, 307, 1931; ZS. f. Phys. **72**, 734, 1931.

zügen mit dem von Siegbahn[1]) konstruierten Hochvakuumspektrographen, Modell 26, überein. Der Apparat ist früher in dieser Zeitschrift[2]) kurz erwähnt worden.

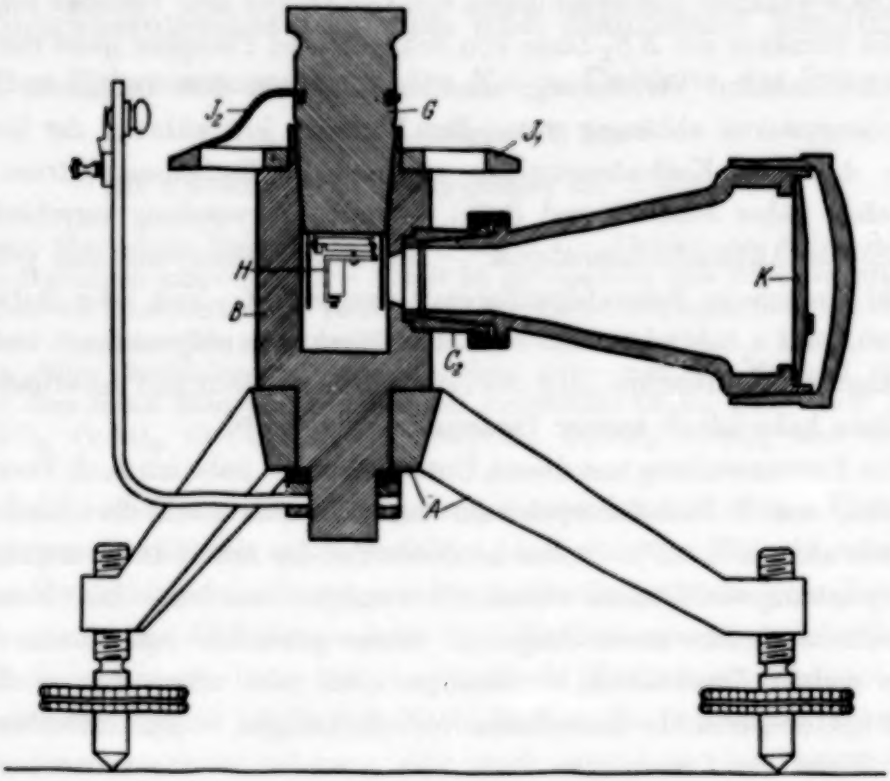


Fig. 1.

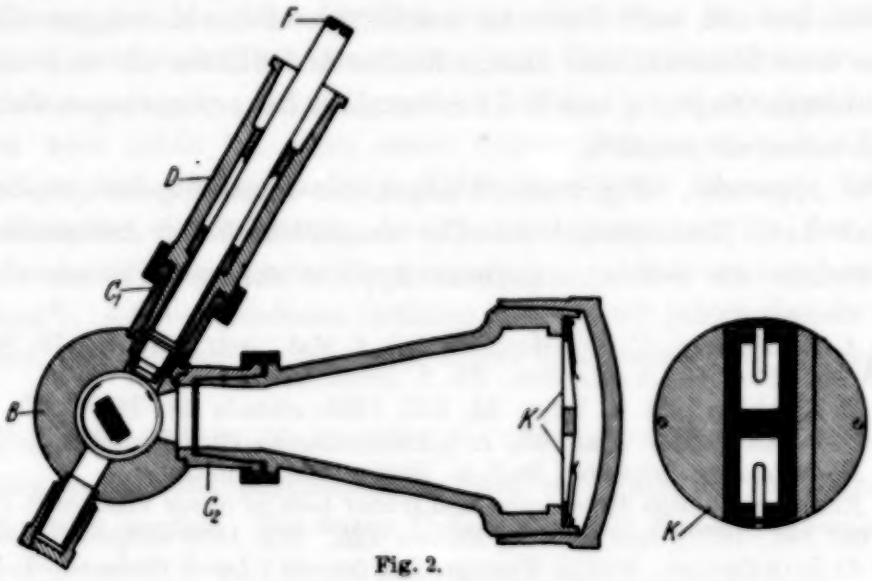


Fig. 2.

[1]) M. Siegbahn u. R. Thoraeus, Journ. Opt. Soc. Amer. **13**, 235, 1926.
[2]) O. Lundquist, ZS. f. Phys. **60**, 642, 1930.

Auf den Dreifuß A ist der oben konisch ausgebohrte Messingzylinder B aufmontiert, an dem die Ansatzrohre C_1 und C_2 zur Röntgenröhre und zum Plattenhalter in gegenseitig unveränderlicher Lage festgelötet sind. Der konische Schliff G, an dessen unterer Endfläche der Tisch H mit dem Kalkspatkristall befestigt ist, paßt in die Ausbohrung des Zylinders B. Auf der Kreisskale J_1 kann man die Lage der Kristallfläche mit Hilfe des mit dem Kristallkonus G

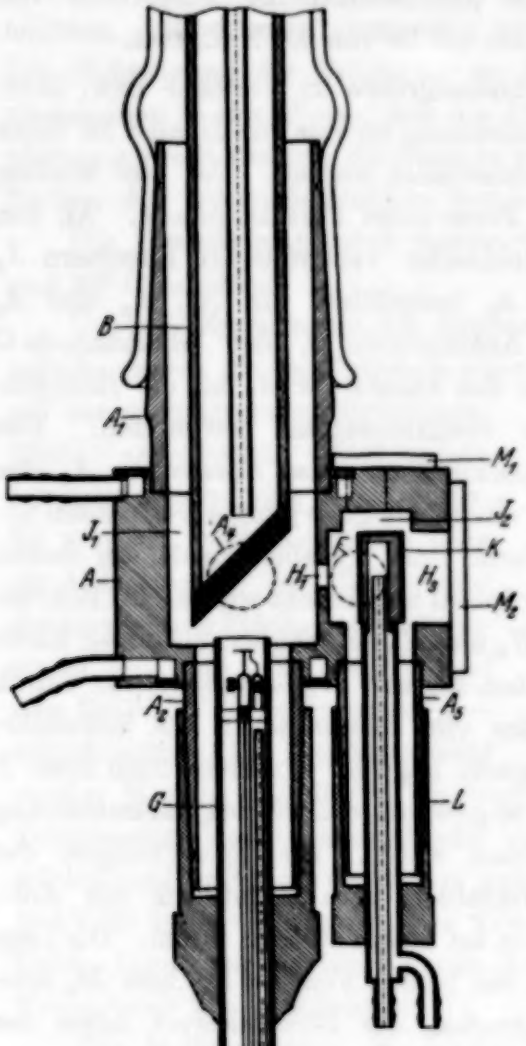


Fig. 3.

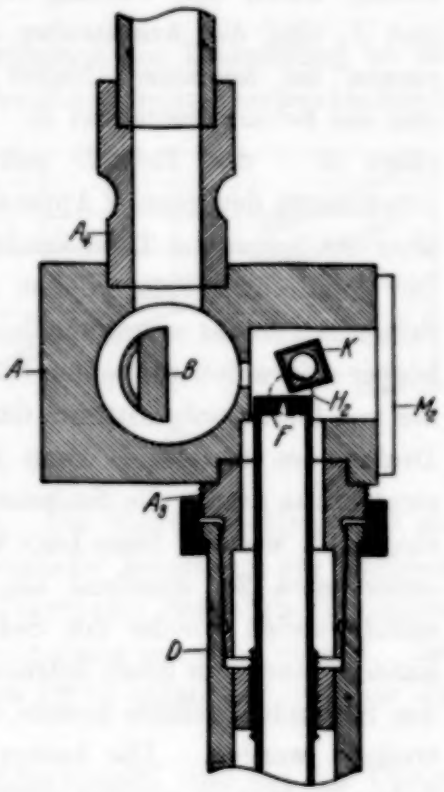


Fig. 4.

fest verbundenen Index J_2 ablesen. In der Kassette K finden zwei Platten, je eine für die Aufnahme des α-Spektrums und des β-Spektrums, Platz. Die beiden Plattenlagen sind so berechnet, daß die empfindlichen Schichten der beiden Platten mit zwei Tangentialebenen an dem Kreise zusammenfallen, der seinen Mittelpunkt in der Drehachse des Kristalls hat und durch den Spalt F geht. Die Kassette ist weiter so konstruiert, daß die $\alpha_1\alpha_2$- bzw. $\beta_1\beta_x$-Linien in die unmittelbare Nähe der Berührungs-

punkte des erwähnten Kreises mit den Platten fallen. Die Einzelheiten der Konstruktion sowie die Justierung des Spektrographen sind in der Dissertation näher beschrieben. Der Spektrographenradius beträgt für die α-Kassette 194,39 mm und für die β-Kassette 194,30 mm. Dies ergibt für die α-Platten eine durchschnittliche Dispersion von 7,3 X-E./mm und für die β-Platten eine solche von 8,8 X-E./mm.

Fig. 3 und 4 stellen die Sekundärstrahlröhre im Vertikal- bzw. Horizontalschnitt dar. Die Röhre ist in Anlehnung an eine von Lindh im Jahre 1925 gebaute Sekundärstrahlröhre konstruiert worden. Der aus Messing verfertigte Röhrenkörper A hat die Form eines Parallelepipeds. An den beiden durch die Öffnung H_1 miteinander verbundenen Kammern J_1 und J_2 sind die Ansatzrohre $A_1 - A_5$ festgelötet. In A_1, A_2 und A_5 passen die konischen Halter der Antikathode B, der Glühkathode G und des Sekundärstrahlers K. Durch das Ansatzrohr A_3 ist die Röntgenröhre über das Rohr D mit dem Spektrographen verbunden. Das Evakuieren der ganzen Apparatur geschieht über das Ansatzrohr A_4, das über ein biegsames Tombakrohr mit einer Molekularpumpe verbunden ist. Der Sekundärstrahler K hat die Form eines Parallelepipeds, an dessen Seitenflächen das zu untersuchende Präparat angebracht wurde. Im Röhrenkörper sind weiter die beiden Kanäle H_2 und H_3 ausgebohrt, die außen durch die mit Picein aufgekitteten Glasplatten M_1 und M_2 begrenzt sind. Durch Drehen des Halters L kann jede der vier Seitenflächen des Sekundärstrahlers in die für die Emission geeignete Lage im Verhältnis zum Spalt F eingestellt werden. Diese Lage wurde so gewählt, daß die Sekundärstrahlung unter etwa 20^0 streifend abgenommen wurde. Die Entfernungen der emittierenden Fläche des Sekundärstrahlers vom Brennfleck der Antikathode und vom Spalt betragen dann im Mittel 20 bzw. 5 mm. Die Lage des Sekundärstrahlers konnte durch die beiden Fenster M_1 und M_2 kontrolliert werden. Die beiden Elektroden, der Röhrenkörper sowie der Sekundärstrahler wurden sämtlich mit fließendem Wasser gekühlt.

Die Schwefellinien wurden mit der Röntgenstrahlung des Silbers angeregt[1]). Als Stromquelle diente eine Hochspannungsanlage der Firma Järnhs Elektriska Aktiebolag, Stockholm. Die Anlage ist in der Dissertation näher beschrieben. Die Aufnahmen wurden bei 35 kV Spannung und 25 bis 30 mA Stromstärke gemacht. Der Spalt war 0,1 mm breit. Die erforderlichen Expositionszeiten betrugen zwischen etwa 3 Stunden für das

[1]) Zu diesem Zweck war die Antikathodenfläche mit einer dünnen Silberschicht überzogen worden.

freie Element und 18 Stunden für die Verbindungen mit den schwereren Metallatomen. Jede Seitenfläche des Sekundärstrahlers wurde der Röntgenbestrahlung höchstens 2 bis 3 Stunden ausgesetzt. Nach diesen Belichtungszeiten war keine Veränderung der Substanzen wahrzunehmen. Erst nach vielstündiger Belichtung überzog sich die bestrahlte Fläche mit einem leichten, gelbbraunen, vermutlich von Zerstäubung herrührenden Schleier. Die Befestigung der Präparate an dem Sekundärstrahler K geschah im allgemeinen in der Weise, daß die Präparate auf aufgerauhte Aluminiumplatten gepreßt wurden, die dann in passenden Aussparungen in den Seitenflächen des Sekundärstrahlers festgekeilt wurden.

Die Zimmertemperatur wurde während der Aufnahmen zwischen 17 und 20° C gehalten.

Um die Erwärmung der Präparate während der Bestrahlung zu ermitteln, wurde die eine Lötstelle eines Kupfer-Konstantan-Thermoelementes auf der emittierenden Strahlungsfläche angebracht. Die andere Lötstelle befand sich stets in Eis. Es wurden zwei Meßreihen über die Abhängigkeit der Temperatur der bestrahlten Fläche vom Röhrenstrom — eine für 30 kV und eine für 35 kV Röhrenspannung — aufgenommen. Die Ergebnisse sind in den Kurven der Fig. 5 wiedergegeben. Die Kurven zeigen, daß die Temperatur der Strahlungsfläche mit steigender Belastung nur langsam wächst und daß die Substanzen unter den normalen Betriebsbedingungen, 35 kV/25 bis 30 mA, nicht über Zimmertemperatur erwärmt werden. Der tiefste Punkt der beiden Kurven (bei etwa 13° C) entspricht offenbar der Temperatur des Kühlwassers.

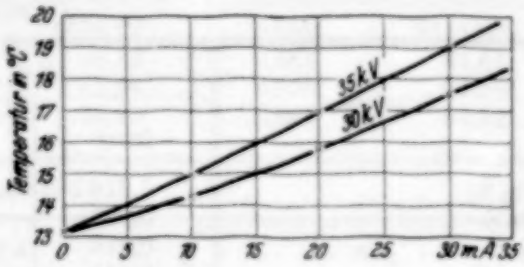


Fig. 5.

Die Meßergebnisse. Folgende Schwefelpräparate sind bei der Untersuchung benutzt worden:

Rhombischer Schwefel,

Sulfide:	Cr_2S_3,	CuS,	ZnS,	Ag_2S,
Sulfite:	Na_2SO_3,	$CaSO_3$,	$CuSO_3$,	$BaSO_3$,
Sulfate:	Na_2SO_4,	$CaSO_4$,	$NiSO_4$,	$CuSO_4$.

Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 4 zusammengestellt. Als Bezugslinie dient die in dritter Ordnung aufgenommene $K\alpha_1$-Linie des Kobalts ($\lambda = 1785{,}287$ X-E.). Der Abstand Schwefellinie—Bezugslinie

ist im Komparator gemessen und in den Tabellen mit a bezeichnet. Bei den Berechnungen der λ- und der ν/R-Werte sind für die Gitterkonstante des Kalkspats und für die Rydbergsche Konstante folgende Werte zugrunde gelegt: $\log 2\,d_1 = 3{,}7823347$, $\log 2\,d_3 = 3{,}7823869$, $\log R = 5{,}0403650$. Die Versuchsfehler dürften den λ-Werten eine Unsicherheit von etwa $\pm 0{,}07$ X-E. geben.

Tabelle 1. Das freie Element.

$K\alpha_1$		$K\alpha_2$	
a (mm)	λ (X-E.)	a (mm)	λ (X-E.)
0,777	5360,87	1,172	5363,73
0,770	60,82	1,173	63,74
0,768	60,80	1,170	63,72
Mittelwert:	5360,83	Mittelwert:	5363,73

Tabelle 2.

Substanz	$K\alpha_1$		$K\alpha_2$	
	a (mm)	λ (X-E.)	a (mm)	λ (X-E.)
Cr_2S_3	0,816	5361,15	1,209	5364,00
CuS	0,805	61,07	1,203	63,95
ZnS	0,816	61,15	1,202	63,95
Ag_2S	0,811	61,11	1,207	63,98

Die Tabellen 1 und 2 enthalten die Messungen für das freie Element bzw. die Sulfide. Mit dem freien Element sind drei Platten aufgenommen worden. Als Mittelwerte ergeben sich die Wellenlängen 5360,83 X-E. für die α_1-Linie und 5363,73 X-E. für die α_2-Linie. Ein Vergleich der Tabellen 1 und 2 zeigt, daß das Sulfiddublett gegenüber dem Dublett des freien Elements nach längeren Wellen hin verschoben ist[1]), eine Tatsache, die auch Faessler bei seinen Untersuchungen gefunden hat. Außerdem hat Faessler bei den von ihm untersuchten Sulfiden MgS, CaS, MnS, FeS, ZnS, As_2S_5 und SnS_2 kleine Differenzen in der Lage des Dubletts gefunden. Für die Präparate der Tabelle 2 können solche Differenzen jedoch nicht nachgewiesen werden. Innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler ist die Dublettlage der vier Verbindungen dieselbe.

[1]) In diesem Punkt unterscheiden sich die Resultate der Sekundärmethode von den nach der Primärmethode erhaltenen. Mit der Primärmethode erhält man dieselbe Dublettlage, wenn die Antikathode entweder mit dem freien Element oder mit einem Sulfid eingerieben ist. Diese Lage stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der Lage des nach der Sekundärmethode erhaltenen Dubletts der Sulfide der Tabelle 2 überein.

Bei seinen nach der Primärmethode ausgeführten Untersuchungen über das $K\alpha$-Dublett des Schwefels fand Bäcklin[1]), wenn die Antikathode mit einem Sulfat eingerieben war, statt eines Dubletts im allgemeinen drei α-Linien. Diese Linienstruktur deutete Bäcklin als eine Überlagerung des α-Dubletts des durch Zersetzung der Sulfate während des Elektronenbombardements entstandenen freien Elementes und des etwa um den Komponentenabstand gegen kürzere Wellen hin verschobenen Sulfatschwefeldubletts. Ray[2]) und später auch der Verfasser[3]) haben mit der Primärmethode sowohl bei den Sulfaten als auch bei den Sulfiten diese Triplette konstatiert.

Tabelle 3.

Substanz	$K\alpha_1$		$K\alpha_2$	
	a (mm)	λ (X-E.)	a (mm)	λ (X-E.)
Na_2SO_3	0,488	5358,77	0,882	5361,63
$CaSO_3$	0,496	58,83	0,887	61,67
$CuSO_3$	0,476	58,68	0,875	61,58
$BaSO_3$	0,486	58,75	0,881	61,62

Tabelle 4.

Substanz	$K\alpha_1$		$K\alpha_2$	
	a (mm)	λ (X-E.)	a (mm)	λ (X-E.)
Na_2SO_4	0,382	5358,00	0,797	5361,01
$CaSO_4$	0,395	58,09	0,804	61,06
$NiSO_4$	0,390	58,06	0,796	61,01
$CuSO_4$	0,388	58,04	0,798	61,02

In den Tabellen 3 und 4 sind die Meßergebnisse der nach der Sekundärmethode untersuchten Sulfite und Sulfate zusammengestellt. In sämtlichen Fällen erhält man hier reine Dublette. Die Differenzen in der Lage der Dublette, die die verschiedenen Sulfite einerseits und die verschiedenen Sulfate andererseits aufweisen, liegen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler. Als Mittelwerte ergeben sich die Wellenlängen 5358,76 und 5361,62 X-E. für das Sulfitdublett und die Werte 5358,05 und 5361,02 X-E. für das Sulfatdublett. Fig. 6 zeigt die Verschiedenheit der Linienstrukturen, die mit der Primär- und der Sekundärmethode bei den Sulfiten und Sulfaten

[1]) E. Bäcklin, l. c.
[2]) B. B. Ray, l. c. (Phil. Mag. **50**, 505, 1925).
[3]) O. Lundquist, l. c. (Diss.).

erhalten werden. Die Figur gibt in etwa dreifacher Vergrößerung die Aufnahmen von $CaSO_3$ und $CaSO_4$ wieder. Die Lage der Triplette, die man

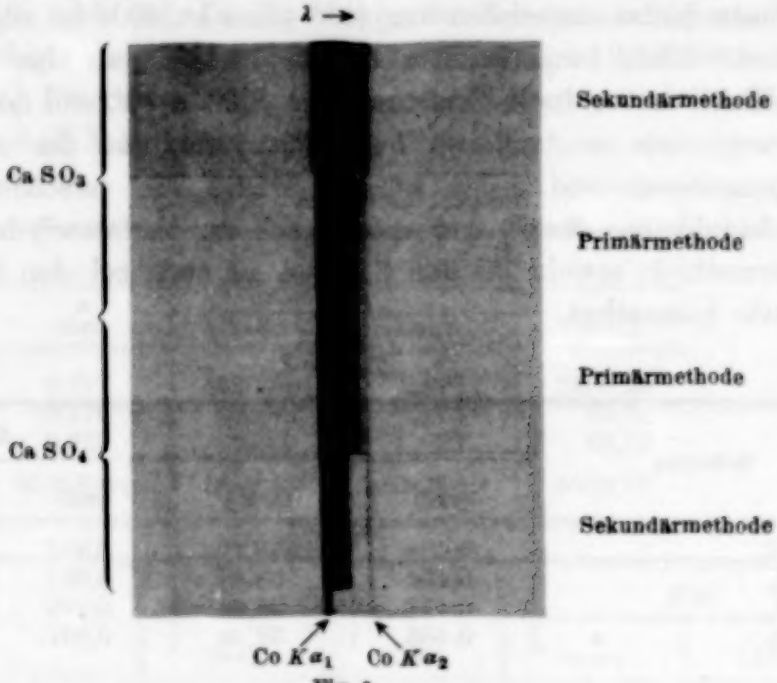


Fig. 6.

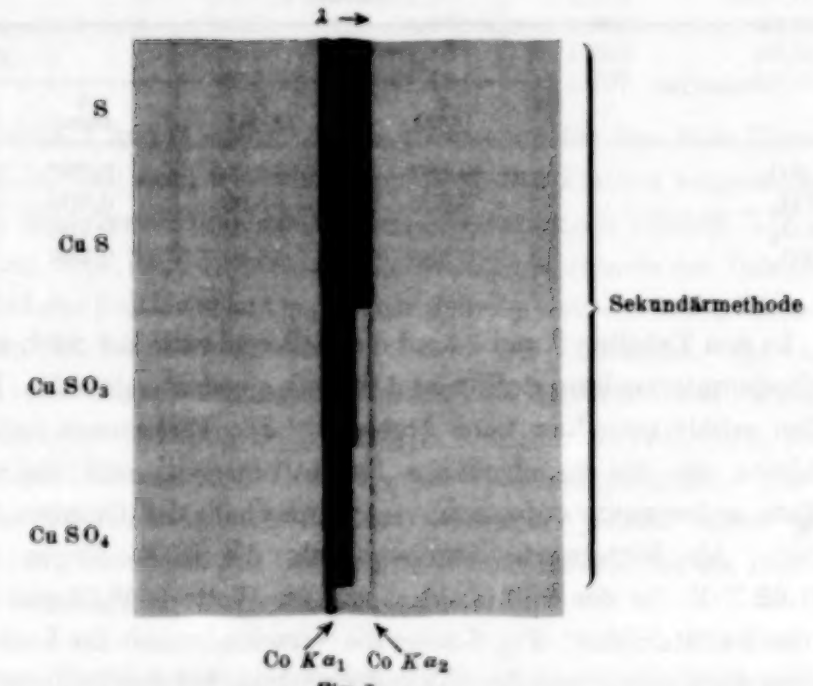


Fig. 7.

mit der Primärmethode bei den Sulfiten und Sulfaten erhält, ist für beide Gruppen von Verbindungen dieselbe. Die Triplettkomponenten fallen mit den Komponenten der Sulfat- und Sulfiddublette zusammen.

Tabelle 5. Übersicht der Resultate.

Substanz	Linie	λ (X-E.)	ν/R	$\Delta\lambda$ (X-E.)	$\delta\lambda$ (X-E.)		δV (Volt)
S	α_1	5360,83	169,982	2,90	—		—
	α_2	5363,73	169,890				
Cr_2S_3, CuS, ZnS, Ag_2S	α_1	5361,12	169,973	2,85	+0,29	+0,27	0,11
	α_2	5363,97	169,883		+0,24		
Na_2SO_3, $CaSO_3$, $CuSO_3$, $BaSO_3$	α_1	5358,76	170,048	2,86	−2,07	−2,09	0,90
	α_2	5361,6	169,957		−2,11		
Na_2SO_4, $CaSO_4$, $NiSO_4$, $CuSO_4$	α_1	5358,05	170,071	2,97	−2,78	−2,75	1,18
	α_2	5361,02	169,976		−2,71		

Tabelle 5 enthält eine Übersicht der Resultate. In der fünften Spalte ist die Wellenlängendifferenz, $\Delta\lambda$, der beiden Dublettkomponenten angegeben und in der sechsten Spalte die Verschiebung, $\delta\lambda$, des Dubletts der Verbindungen im Verhältnis zum Dublett des freien Elementes. Das Zeichen (+) entspricht einer Verschiebung nach längeren Wellen, (−) einer Verschiebung nach kürzeren Wellen. Die letzte Spalte enthält die den $\delta\lambda$-Werten entsprechenden Voltdifferenzen. Die Lage des Dubletts in den verschiedenen Fällen geht auch aus Fig. 7 hervor, wo die Aufnahmen von S, CuS, $CuSO_3$ und $CuSO_4$ in vergrößertem Maßstab wiedergegeben sind.

Die Untersuchungen werden mit einer umgearbeiteten, lichtstärkeren Sekundärstrahlröhre fortgesetzt.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. J. Koch, bin ich für sein freundliches Entgegenkommen, mir die erforderliche experimentelle Ausrüstung zur Verfügung zu stellen, sowie für sein lebhaftes Interesse an der Arbeit zu vielem Dank verpflichtet.

Lund, Fysiska institutionen, Juni 1932.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichs-Universität Utrecht.)

Optische Bestimmung der Temperatur in Entladungsröhren.

Von **L. S. Ornstein** und **P. J. Haringhuizen** in Utrecht.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juli 1932.)

Es wird gezeigt, daß man auf optische Weise die Temperatur in einem Entladungsrohr bestimmen kann.

Zu den Faktoren, die die Intensität von Spektrallinien in Gasentladungen bestimmen, gehört auch die Temperatur, weil mit ihr sich die Dichte des Gases ändert.

Ornstein und Custers[1]) haben die Intensität der Hg-Linien $2\,^3P_{012} - 2\,^3S$ als Funktion von Dampfdruck und Stromdichte gemessen. Es war nun wünschenswert, zu untersuchen, in welcher Weise sich die Temperatur des Gases mit dem Druck und der Stromstärke ändert.

Deshalb wurde dem Quecksilber Stickstoff zugesetzt und mittels der Stickstoffbanden die Temperatur gemessen. Natürlich konnte das Fremdgas die Intensität der Hg-Linien ändern, aber vorher hatten Messungen an einer He-Hg-Mischung gezeigt, daß der Einfluß des Zusatzgases (He) auf den Verlauf der Hg-Linien mit dem Hg-Druck und der Stromdichte nicht groß war.

Fig. 1.

Das Entladungsrohr hatte dieselbe Gestalt wie das von Ornstein und Custers benutzte (s. Fig. 1). Die Kapillare hatte eine Länge von 3 cm und einen inneren Durchmesser von 2 mm.

Das Rohr wurde während einiger Stunden bei etwa 400° evakuiert, die Oxydkathode geglüht und die Ni-Anode mittels der Wolframspirale entgast; dann wurde ein Tropfen Quecksilber hineindestilliert und schließlich das Rohr mit einem aus Natriumazid hergestellten Stickstoff gefüllt und abgeschmolzen. Der Stickstoffdruck war 1 mm.

Bei der Messung wurde das Rohr in einen elektrisch geheizten Ofen gestellt; das Licht der Kapillare trat durch ein Glasfenster aus. Das Hilfs-

[1]) L. S. Ornstein u. J. F. H. Custers, Proc. Amsterdam **33**, 473, 1930; J. F. H. Custers, Dissertation Utrecht 1931.

reservoir an der unteren Seite des Rohres wurde in einem zweiten Ofen angeordnet, der mit Asbest thermisch vom ersten Ofen isoliert war. Weil dieser untere Ofen immer die niedrigste Temperatur hatte, diente er zur Regulierung des Hg-Druckes; auf diese Weise war es möglich, den Druck konstant zu halten, auch wenn die Temperatur des oberen Ofens sich infolge der frei werdenden Wärme der Entladung stark änderte.

Die Kapillare wurde mittels einer achromatischen Linse auf den Spalt des Spektrographen abgebildet (R. Fuess 105).

Benutzt wurden Empress-Platten, entwickelt während 6 Minuten in Rodinal 1 : 20 von 18° C. Die Intensitätskale der Platten wurde nach der üblichen Utrechter Methode bestimmt.

Für die Temperaturmessung wurde die Bande 3998 der zweiten positiven Gruppe gewählt, weil dort die Rotationslinien nicht von anderen Banden oder Hg-Linien überdeckt sind; ausgemessen sind die R-Zweiglinien mit den Laufzahlen 21 bis 29 [nach P. Lindau[1])]. Die Linien niedrigerer Laufzahlen waren durch P-Zweiglinien gestört.

Die benutzten Linien sind Tripletts; weil die Dispersion des Spektrographen (12 Å/mm) nicht zur Auflösung genügte, wurde es notwendig, statt der Maximalschwärzung den Flächeninhalt der Linien zu messen.

Die Temperatur wurde in bekannter Weise berechnet[2]) aus der Neigung der Geraden, die entsteht, wenn man $\log I/p$ gegen $p(p+1)$ aufträgt. Für das Trägheitsmoment des N_2 wurde der von Mecke[3]) angegebene Wert $1{,}57 \cdot 10^{-39}$ g · cm² eingesetzt.

Messungen sind bei verschiedenen Stromstärken und Hg-Dampfdrucken angestellt; der Druck des Stickstoffes war immer 1 mm.

Die Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt (die Temperatur in absoluten Graden).

Tabelle 1.

Hg-Druck	Stromstärke		
mm	300 mA	225 mA	150 mA
0,18	1145°	1190°	1220°
0,062	820	—	—
0,023	700	698	665
0,001	748	678	595

[1]) P. Lindau, ZS. f. Phys. **26**, 343, 1924.

[2]) L. S. Ornstein u. W. R. v. Wyk, ZS. f. Phys. **49**, 315, 1928; W. R. v. Wyk, ebenda **59**, 313, 1930.

[3]) R. Mecke, Handb. d. Phys. Bd. XXI, S. 547.

Im Druckgebiet von 0,18 bis 0,023 mm zeigt die Temperatur sich also innerhalb der Meßfehler (etwa 6%) als unabhängig von der Stromstärke; bei niedrigerem Hg-Druck ist sie jedoch eine lineare Funktion derselben.

In Fig. 2 ist log T gegen den Hg-Druck aufgetragen; im Gebiet 0,023 bis 0,18 ergibt sich ein linearer Zusammenhang.

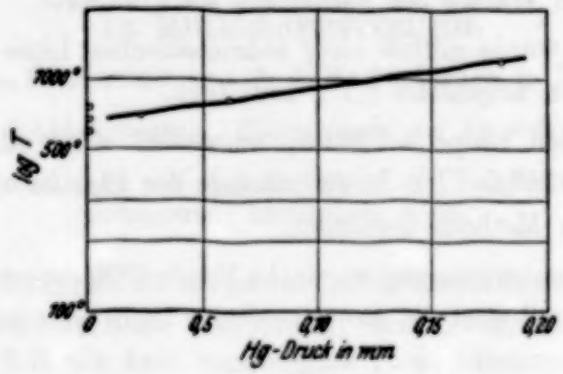


Fig. 2.

Dieser Verlauf wird auch bei höheren Hg-Drucken weiter untersucht werden; es wird beabsichtigt, dabei auch den Einfluß des Stickstoffdruckes zu bestimmen.

Auch hoffen wir die Verteilung der Temperatur über den Querschnitt der Kapillaren in dieser Weise messen zu können.

Herrn cand. nat. W. R. Vyverberg danken wir herzlich für seine wertvolle Hilfe bei der Arbeit.

Über die Auslöschung der Fluoreszenz des Joddampfes durch hohe magnetische Felder.

Von **J. Genard,** aus Lüttich, zurzeit in Warschau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. Juli 1932.)

Auf Grund einer Untersuchung des Einflusses des Magnetfeldes auf die Intensität der Komponenten der Rotationsdubletts und auf den Intensitätsverlauf in der Resonanzserie des Joddampfes wurde gezeigt, daß das Magnetfeld nur auf das erregte Niveau des Jodmoleküls zerstörend wirkt. Eine Formel von Van Vleck wird mit den Meßergebnissen verglichen und nicht damit in Übereinstimmung gefunden.

1. Die Auslöschung der sichtbaren Fluoreszenz des Joddampfes durch hohe magnetische Felder wurde von Steubing[1]) im Jahre 1913 entdeckt und später von Wood und Ribaud[2]) näher untersucht. Franck und Grotrian[3]) haben versucht, diese Erscheinung durch eine Dissoziation der angeregten Moleküle zu erklären. Da die experimentellen Tatsachen diese Ansicht nicht zu bekräftigen schienen, hat Oldenberg[4]) die Intensität der Bandenabsorption des Joddampfes in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke untersucht. Es hat sich ergeben, daß kein Einfluß des Magnetfeldes zu finden war, und daß also wahrscheinlich die Anwesenheit des Magnetfeldes nicht auf das untere, sondern nur auf das obere angeregte Niveau des Jodmoleküls zerstörend wirkt.

Turner[5]) unternahm weitere Untersuchungen dieser Erscheinung, rndem er die Abhängigkeit der Auslöschung von der Wellenlänge des erregenden Lichtes näher studierte. Er gelangte zu dem Schluß, daß die Auslöschung sehr stark von der Oszillationsenergie des Jodmoleküls abhängt (maximale Auslöschung tritt für die Oszillationsquantenzahl n', die 20 bis 30 beträgt, auf). Von Turner wurde auch ein von vornherein ganz unerwarteter Effekt beobachtet: in den beiden durch die gelben Quecksilberlinien angeregten Resonanzserien werden alle Stokesschen Glieder gleich stark, doch merklich weniger als die beiden antistokesschen, durch das Magnetfeld geschwächt. Das vorliegende Ergebnis ist aus theoretischen Gründen schwer zu verstehen, weil der erregenden Linie keine Sonderstellung

---

[1]) W. Steubing, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1181, 1913; Ann. d. Phys. **58**, 55, 1919; **64**, 673, 1921.

[2]) R. W. Wood u. G. Ribaud, Phil. Mag. **27**, 1009, 1914.

[3]) J. Franck u. W. Grotrian, ZS. f. Phys. **6**, 35, 1921.

[4]) O. Oldenberg, ebenda **57**, 186, 1929.

[5]) L. A. Turner, ebenda **65**, 464, 1930.

in der Resonanzserie beigemessen werden kann; deshalb wäre es vorsichtiger, die Realität dieses Effektes an anderen Serien nachzuprüfen.

Turner und Van Vleck haben versucht, die Auslöschung der Joddampffluoreszenz durch magnetische Felder auf Grund gewisser theoretischer Überlegungen zu erklären.

Im Jahre 1930 hat Turner die Vermutung ausgesprochen, daß man es hier mit einer Prädissoziation zu tun hat, die wegen der Durchbrechung der Auswahlregeln bei strahlungslosen Übergängen erst bei der Anwesenheit eines Magnetfeldes möglich wird. Neuerdings hat Van Vleck[1]) diesen Gedanken weiter entwickelt und gezeigt, daß die magnetische Auslöschung qualitativ durch die Störungswirkung eines erregten stabilen Niveaus 0^+ mit einem unstabilen zwischenliegenden Niveau 0^- des Jodmoleküls erklärt werden kann. Wie wir aber weiter zeigen werden, scheint die Van Vlecksche Formel in quantitativer Hinsicht mit dem Tatsachenmaterial nicht ganz in Einklang zu stehen.

2. Apparaturanordnung und Meßverfahren. Die ganze vorliegende Arbeit wurde bei Anregung der Resonanzfluoreszenz des Joddampfes mit der Quecksilberlinie 5462 Å und bei dem der Zimmertemperatur entsprechenden Dampfdruck durchgeführt.

Das zylindrische Resonanzgefäß von 1 cm Durchmesser wurde zwischen die Pole eines starken Elektromagneten eingebracht. Der Durchmesser der konischen Polstücke, die am Ende abgestumpft waren, sowie auch die Entfernung der Pole voneinander betrug 1 cm. Es konnten Feldstärken bis 30000 Gauß erreicht werden. Als Erregungsquelle wurde eine besonders gebaute Quecksilberlampe verwendet, die mit 10 bis 25 Amp. belastet werden konnte.

Neben jeder Aufnahmeserie der Resonanz werden für alle Wellenlängen Intensitätsmarken mittels eines Zeissschen Platin-Stufenabschwächers von bekannten prozentischen Abschwächungen angebracht.

3. Der Einfluß des Magnetfeldes auf die Komponenten des Rotationsdubletts. Zunächst haben wir den Einfluß des Magnetfeldes auf die relativen Intensitäten der Komponenten in den Rotationsdubletts untersucht. Zu diesem Zweck werden das erste und das dritte Stokessche Glied der durch die 5462-Linie erregten Resonanzserie mittels eines großen 11 Prismen-Spektrographen mit einer Dispersion von ungefähr 2 Å/mm in dem Beobachtungsgebiet bei verschiedenen Magnetfeldstärken aufgenommen. Wir haben dabei bestimmt keine relative Intensitätsänderung der Dublett-

[1]) J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **40**, 544, 1932.

komponenten festgestellt, obwohl wir die höchsterreichbaren Magnetfeldstärken (ungefähr 32000 Gauß) verwendet haben.

Dies Ergebnis ist mit der Annahme eines unteren normalen und eines erregten gestörten Niveaus in Übereinstimmung.

4. Quantitative Messungen der Auslöschung in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke. Da bisher keine entsprechenden Untersuchungen vorlagen, haben wir es unternommen, diesbezügliche Messungen auszuführen. Auf jeder Platte wurde außer den Intensitätsmarken eine Serie der Resonanzspektren bei wachsenden Feldstärken aufgenommen. Wir geben in der folgenden Tabelle die Werte dieser Feldstärken und der photometrisch bestimmten prozentischen Abschwächungen.

	Magnetfeld Gauß	Abschwächung %
1	0	0
2	4 400	25
3	12 800	46
4	19 100	53
5	23 600	56
6	28 000[1])	57

In der Fig. 1 sind diese Meßresultate in Form einer Kurve, die die Abhängigkeit der Intensität der Fluoreszenz von der Magnetfeldstärke darstellt, aufgezeichnet.

Neuerdings hat Van Vleck in der oben besprochenen Arbeit eine Formel angegeben, die die Abhängigkeit der Fluoreszenzabschwächung Q von der Magnetfeldstärke H darstellen soll. Diese Formel lautet:

$$Q = \frac{bH^2}{a + bH^2},$$

wo a/b eine Konstante in bezug auf H darstellt.

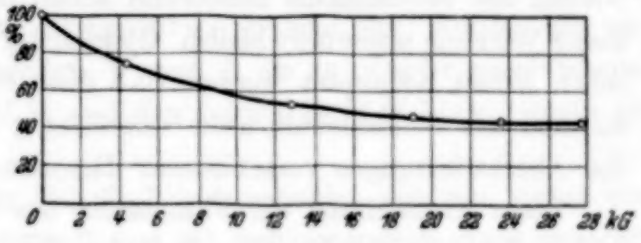


Fig. 1.

Nach dieser Formel sollte bei genügend großen Magnetfeldstärken die Fluoreszenzintensität unbeobachtbar schwach werden. Dagegen haben wir schon im Anfang unserer Arbeit visuell festgestellt, daß die Fluoreszenz durch Erhöhung der Magnetfeldstärke nicht völlig vernichtet werden konnte, obwohl relativ sehr hohe Feldstärken angewandt wurden.

Die oben veröffentlichte Kurve hat unsere vorläufigen Beobachtungen völlig bestätigt. Es scheint, daß aus der Fig. 1 die Existenz einer Höchst-

[1]) Die Magnetfeldstärken wurden mittels einer Wismutspirale gemessen.

grenze der Auslöschung von ungefähr 60% gefolgert werden kann, weil die entsprechende Gerade eine Asymptote der Auslöschungskurve zu sein scheint. Diese Ergebnisse sind also mit der Van Vleckschen Formel nicht in Übereinstimmung. Es sei bemerkt, daß die oben angegebenen prozentischen Abschwächungen Mittelwerte der für jedes Glied der Resonanzserie bestimmten Größen sind. Wie unter 5. gezeigt werden wird, sind die Abschwächungen für verschiedene Glieder der mit der 5462 Å-Linie angeregten Resonanzserie einander wahrscheinlich gleich, so daß die Mittelwerte im allgemeinen ganz gut die Schwächung der Resonanzserie darstellen.

5. Der Einfluß des Magnetfeldes auf die verschiedenen Oszillationsglieder der Resonanzserie. Turner behauptet, daß auf Grund seiner Aufnahmen eine gleiche Abschwächung für alle Glieder der Resonanzserie anzunehmen ist. Bei Gelegenheit unserer Messungen, über die in 4. berichtet wurde, haben wir dies Resultat auf Grund unserer Aufnahmen bestätigt. Es waren keine systematischen Unterschiede der Abschwächungen der aufeinander folgenden Serienglieder zu bemerken, die außerhalb der Fehlergrenzen der von uns angewandten Meßmethode und Photometrierungsverfahren liegen. Es sei hier wiederum hervorgehoben, daß diese Ergebnisse mit der Annahme eines unteren normalen und eines oberen (erregten) gestörten Niveaus im Einklang sind.

6. Schlußfolgerungen. Alle bisher durchgeführten Beobachtungen über den Einfluß des Magnetfeldes auf die Fluoreszenz des Joddampfes scheinen zu dem Schluß zu zwingen, daß das Magnetfeld nur auf das obere erregte Niveau des Jodmeleküls zerstörend wirkt, indem das untere Niveau von dieser Wirkung unberührt bleibt. Gleichzeitig kann auf Grund der Turnerschen Arbeit behauptet werden, daß diese Störung von dem Oszillationszustand des Jodmoleküls nicht unabhängig ist, was durch den Vergleich der Abschwächungen verschiedener Resonanzserien bewiesen wurde.

Diese Auslöschung der Fluoreszenz des Joddampfes stellt den ersten und bisher einzig bekannten Fall der Zerstörung der erregten Molekülzustände durch ein Magnetfeld dar. Es wäre wünschenswert, nach analogen Erscheinungen in anderen Molekülдämpfen zu suchen, um für die magnetische Prädissoziationshypothese mehr Boden zu gewinnen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski für die liebenswürdige Aufnahme in seinem Institut und für wertvolle Ratschläge, die er vielfach während meiner Arbeit gegeben hat, bestens danken.

Warschau, Institut für Experimental-Physik der Universität.

Die Emissionsreihen im ultraweichen Röntgengebiet.

Von **J. A. Prins** und **A. J. Takens** in Groningen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1932.)

Frühere Plangittermessungen werden vervollständigt und erstrecken sich jetzt auf die *K*-, *L*-, *M*- und *N*-Reihe. Das einheitliche Meßverfahren ermöglicht einen Vergleich der relativen Intensitäten dieser Reihen. Unter Mitberücksichtigung der Ergebnisse anderer Forscher wird ein Moseleydiagramm für das ganze Gebiet gegeben; hieran werden einige theoretische Betrachtungen geknüpft.

§ 1. Im Anschluß an unsere früheren Messungen[1]) möchten wir hier erstens noch einige neue Meßergebnisse mitteilen:

Tabelle 1.

Wellenlängen usw. neu gemessener Linien.

Linie		λ Å	Volt	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$	λ von O K[2]) Å
77 Ir	$N_V N_{VII}$	52,54	207,5	17,35	4,17	23,54
	$N_{IV} N_{VI}$	50,00	246,9	18,23	4,27	23,54
40 Zr	$M\zeta$	81,12	152,2	11,24	3,35	23,53
	$M_{III} M_V$	76,57	161,3	11,91	3,45	23,53
	$M_{II} M_{IV}$	69,53	177,5	13,11	3,62	23,53
39 Y	$M\zeta$	92,79	133,0	9,83	3,13[5]	23,51
16 S	$L l \eta$	83,75	147,4	10,89	3,30	23,57

Für die Bezeichnungsweise und Meßmethode (Absolutmessungen) vergleiche man die frühere Arbeit[1]). Der Einfallswinkel betrug jetzt 0,04 bis 0,06 Radialen, die Spaltweite 60 bis 90 μ. Ir und Zr[3]) wurden als angelötete Metallplatten verwendet, Y und S als in Kupfer eingeriebenes Sulfat bzw. FeS. Außer S $Ll\eta$ und den beiden Zr MM-Linien waren die Linien ziemlich kräftig.

Der Wert für Zr $M\zeta$ in Tabelle 1 unterscheidet sich nur wenig von dem früher von uns gemessenen[1]) und ist wahrscheinlich etwas genauer. Die frühere Aufnahme war an in Kupfer eingeriebenem ZrO gemacht

[1]) J. A. Prins u. A. J. Takens, ZS. f. Phys. **75**, 741, 1932.

[2]) Zur Kontrolle [siehe 1)]; auch die für Fe $L\alpha\beta$, Fe $Ll\eta$, Ni $L\alpha$ auf einigen Aufnahmen gemessenen Werte: 17,46, 20,08, 14,52 Å könnten hierzu dienen, dagegen *nicht* die Werte für C K, weil sie, wie schon früher bemerkt wurde, unter diesen Umständen nicht reproduzierbar sind. Die Ursache hierfür liegt im ziemlich starken kontinuierlichen Untergrund, der einerseits durch die C K-Absorptionskante begrenzt wird, andererseits nach längeren Wellen zu schnell abnimmt.

[3]) Reines Zirkon von Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Dr. J. H. de Boer).

worden[1]) und war durch optisches Licht stark geschleiert, das offenbar von der Antikathode herrührte. In geringerem Maße trat jetzt dieselbe Erscheinung bei der Aufnahme von Yttriumsulfat auf, und auch früher haben wir gelegentlich ähnliches beobachtet, wenn ein mehr oder weniger *durchsichtiges* Pulver in die Antikathode eingerieben war. Weil beim Gebrauch einer Oxydkathode das Licht wohl kaum vom Glühdraht herrühren kann, meinen wir die Erklärung in einer optischen Kathodenstrahlfluoreszenz des eingeriebenen Pulvers suchen zu müssen[2]).

Versuche bei anderen Elementen weitere langwellige charakteristische Strahlung zu erhalten (Li K, Al L, Li L, Fe M, Cu M, Zn M, Au N, Bi O) hatten keinen direkten Erfolg. Dagegen zeigten sich auf vielen Aufnahmen[3])

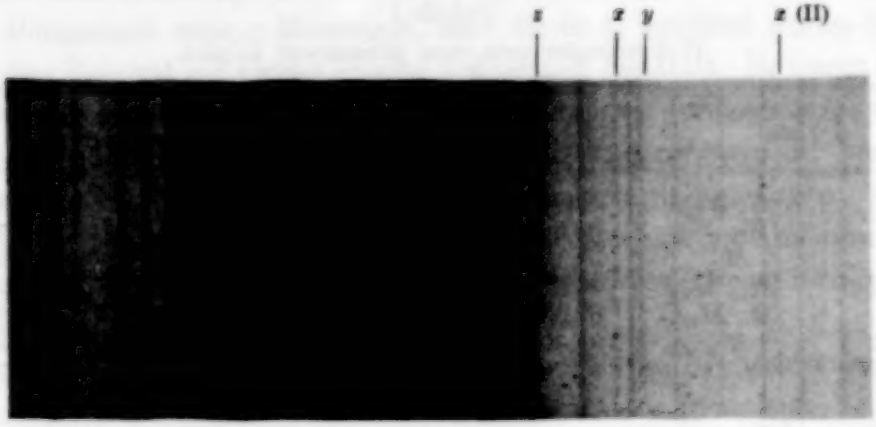


Fig. 1.
Linien unbekannter Herkunft x, y, z (die letzte neben der starken CII-Linie schlecht sichtbar). Antikathode: Zink. Glühdraht: Bariumperoxyd auf Ni Chromdraht in Messinghülse.

bei genügend großem Einfallswinkel (0,06 Radialen) *unabhängig* vom Antikathodenmaterial einige langwellige Linien, die wir in der Reihenfolge der Intensität x, y, z nennen werden (s. Fig. 1).

Der große Einfallswinkel macht es sehr unwahrscheinlich, daß diese Linien als höhere Ordnungen von O K zu deuten sind (außer vielleicht z). Hiermit steht nach früheren Erfahrungen[4]) nicht in Widerspruch, daß in

---

[1]) Leider ist dies in der zitierten Arbeit nicht ausdrücklich vermerkt worden.

[2]) Aus dem Beugungsbild bestimmte sich die Wellenlänge in einigen Fällen zu ungefähr 0,4 μ. Durch Beimischung einer undurchsichtigen Substanz ist die störende Erscheinung vielleicht zu unterdrücken.

[3]) Bisweilen zeigte sich obendrein ein diffuser Streifen bei 33,5 Å, der vielleicht als Feinstruktur der C K-Kante aufzufassen ist. Der Abstand von der Hauptkante (43,5 Å) beträgt 85 Volt.

[4]) J. A. Prins, ZS. f. Phys. **69**, 618, 1931.

den negativen Ordnungen (und in der ersten positiven) die O K-Linie vorhanden ist (s. Fig. 1). Auf diese Ordnungen stützt sich die in der letzten Spalte von Tabelle 2 eingetragene Wellenlänge von O K. Die vorangehenden Spalten beziehen sich auf die neuen Linien.

Tabelle 2.

Langwellige Linien unbekannter Herkunft.

Linie	λ Å	Volt	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$	λ von O K Å
x	162,8	76,3	5,63[5]	2,37	23,53
y	185,8	66,4[5]	4,91	2,22	23,53
z	93,21	132,4	9,78	3,13	23,53

Es ist nicht wahrscheinlich, daß die Linie y die zweite Ordnung von z ist. Aus experimentellen Gründen kommen als Verunreinigungen, von denen die Linien herrühren können, in der Reihenfolge der Wahrscheinlichkeit in Betracht: O, C, Ni, Ba, Cu, Zn, Fe, Cr. Mit den Niveauwerten von 56 Ba ist vielleicht noch am Besten eine Übereinstimmung zu erhalten, doch erscheint uns diese Deutung keineswegs gesichert[1]).

§ 2. Wir möchten jetzt die bisher gewonnenen Ergebnisse etwas näher betrachten und stellen sie zuerst in einem Moseleydiagramm dar (Fig. 2).

Die dargestellten Linien sind unseres Erachtens alle reell, wenn auch bei schwachen Linien (16 S $Ll\eta$, die MM-Reihe, vielleicht auch 79 Au NN) Irrtümer nicht ausgeschlossen sind. Andererseits scheint es uns durchaus möglich, daß weitere Untersuchungen noch mehr schwache Linien ans Licht bringen oder eine weitere Auflösung ergeben werden. Bei 42 Mo sind z. B. von Cork zwei schwache Linien angegeben worden (von Thibaud eine), die wir nicht eingetragen haben; die langwelligere könnte der MM-Reihe zugeordnet werden, die kurzwelligere möglicherweise von einer Verunreinigung (W NN?) herrühren, doch erschien uns die Deutung vorläufig zu hypothetisch, um damit zu rechnen.

Die Intensitätsverhältnisse möchten wir unter Vorbehalt wie folgt einigermaßen charakterisieren: In einem horizontalen Schnitt des Diagramms bei etwa $\sqrt{\nu/R} = 4$ ($\lambda = 60$ Å) ist unter der idealisierenden Voraussetzung gleicher Umstände die Reihenfolge der Intensität schätzungsweise: $K\alpha$, $M\zeta$, NN, $Ll\eta$, MM. Bei abnehmender Atomnummer scheint

[1]) Auch die Messungen von L. Osgood (Phys. Rev. **30**, 567, 1927) im selben Wellenlängengebiet liefern hierfür keine Anhaltspunkte. In der Fig. 2 sind diese Messungen nicht berücksichtigt, weil sie sich größtenteils auf ein etwas anderes Wellenlängengebiet beziehen, und ein Anschluß an die anderen Messungen nicht ohne Willkür herzustellen ist.

weiter die Intensität im betrachteten Gebiet für $K\alpha$ abzunehmen, für $Ll\eta$, MM und NN wohl ziemlich konstant zu bleiben, für $M\zeta$ hingegen zuzunehmen. Die übrigen Linien der K-, L- und M-Reihe nehmen relativ zu den obigen sehr viel stärker ab, auch dann, wenn die betreffenden Elektronengruppen noch nicht im Abbau begriffen sind. Ein Schritt zur Erklärung dieser Eigentümlichkeiten ist in einer eben erschienenen Arbeit[1]) des einen von uns gemacht worden. Eine vollständige Theorie hätte allerdings die Wechselwirkung der Elektronen noch eingehender zu be-

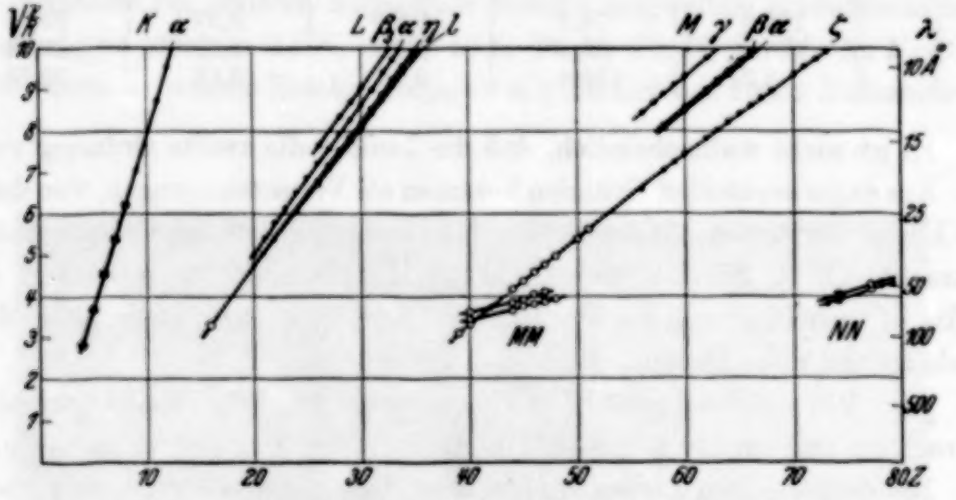


Fig. 2. Moseleydiagramm für das ultraweiche Röntgengebiet.

○ Frühere[2])[3]) und hiesige Messungen der Verfasser.
● Messungen anderer Forscher:
K-Reihe Thibaud[4]), Söderman[5]);
L-Reihe Kellström[6]) und Kristallmessungen;
M-Reihe Lindberg[7]) (Kristallmessungen), Cork[8]);
N-Reihe Thibaud[4]).

rücksichtigen, als dort (durch Einführung eines geeigneten Zentralfeldes) geschehen ist. Dies springt ins Auge, wenn man bedenkt, daß wahrscheinlich im ultraweichen Röntgengebiet die sogenannten Funkensatelliten gegenüber der Hauptlinie hervortreten; diese Erscheinung und überhaupt das Auftreten von mehrfachen Ionisierungen, welche eben mit der Wechselwirkung

---

[1]) J. A. Prins, ZS. f. Phys. **77**, 478, 1932.
[2]) J. A. Prins und A. J. Takens, ZS. f. Phys. **75**, 741, 1932.
[3]) J. A. Prins, ebend. **69**, 618, 1931.
[4]) J. Thibaud, Phys. ZS. **29**, 241, 1928.
[5]) M. Söderman, ZS. f. Phys. **52**, 795, 1929.
[6]) G. Kellström, ebenda **58**, 511, 1929.
[7]) E. Lindberg, Nova Acta Upsala (4) **7**, Nr. 7, 1931.
[8]) J. M. Cork, Phys. Rev. **36**, 665, 1930.

zwischen den Elektronen zusammenhängen, werden durch Abänderung des Zentralfeldes allein prinzipiell nicht genügend berücksichtigt.

Wir kehren zurück zum Moseleydiagramm, speziell zu den Kurven für $K\alpha$, $Ll\eta$, $M\zeta$ und stellen mit einiger Befriedigung fest, daß wenigstens hier noch Vorstellungen aus dem gewöhnlichen Röntgengebiet am Platz sind: Bekanntlich wird hiernach die K-Linie aufgefaßt als das erste Glied der Lymanserie für eine effektive Kernladung $Z - S_K$, wo Z die Atomnummer, S_K die sogenannte Abschirmungskonstante (für die K-Reihe) ist. Ebenso wird der L-Linie die erste Balmerlinie zugeordnet usw. Dies führt bekanntlich zu folgenden Ausdrücken für die $\sqrt{\nu/R}$-Werte der K-, bzw. L-, bzw. M-Reihe:

$$(Z - S_K)\sqrt{1 - \frac{1}{4}}, \quad (Z - S_L)\sqrt{\frac{1}{4} - \frac{1}{9}}, \quad (Z - S_M)\sqrt{\frac{1}{9} - \frac{1}{16}}$$

oder

$$0{,}866\ (Z - S_K), \qquad 0{,}373\ (Z - S_L), \qquad 0{,}221\ (Z - S_M).$$

Experimentell findet man nun tatsächlich in erster Näherung aus Fig. 2 folgende lineare Funktionen:

$$0{,}837\ (Z - 0{,}6), \qquad 0{,}345\ (Z - 6{,}4), \qquad 0{,}204\ (Z - 23{,}4),$$

was also den üblichen Vorstellungen gut entspricht.

Die experimentellen Koeffizienten sind allerdings etwas kleiner als die theoretischen. (Dies ist übrigens auch im härteren Röntgengebiet der Fall, wenn erst die relativistischen Bestandteile von ν/R nach der Sommerfeld-Diracschen Formel in Abzug gebracht worden sind.) Die Ursache liegt im folgenden: Bei wachsender Kernladung drängen sich immer mehr Elektronen der Ladungswolke zwischen den Kern und z. B. die K-Schale ein. Hierdurch steigt bei wachsender Atomnummer die „innere" Abschirmungszahl an, z. B. für die K-Bahn von etwa 1 bis über 5, wie sich am Thomas-Fermischen Atommodell leicht zeigen läßt. Unsere theoretische Formel mit *konstanten* Abschirmungszahlen und Koeffizienten ist also nicht genau richtig und läßt sich den Beobachtungen nur anpassen durch Wahl von an sich zu niedrigen Werten der Koeffizienten und Abschirmungszahlen.

Bei genauerem Zusehen zeigt die $M\zeta$-Kurve deutlich einen Knick, etwa bei der Atomnummer 58, d. h. beim Anfang der seltenen Erden. Ebenso scheint ein Knick in der $Ll\eta$-Kurve, etwa bei der Atomnummer 21, vorhanden zu sein, was allerdings nur auf einem einzigen Meßpunkt (16 S $Ll\eta$) beruht. Diese Knicke sind zweifelsohne im Sinne von

Bohr und Coster zu deuten, d. h. als Änderung im Gradienten der Abschirmungskonstante beim Ausbau einer inneren Gruppe. Auf den ersten Blick könnte man meinen, daß dieser Einfluß hier viel stärker hervortreten müßte, weil doch die Abschirmung im ultraweichen Gebiet *relativ* mehr bedeutet als im gewöhnlichen Gebiet. Das dies nicht der Fall ist, beruht darauf, daß hier die *Linien* und nicht die *Absorptionskanten* dargestellt worden sind. Die betreffende unvollständige Gruppe befindet sich nämlich größtenteils außerhalb der ***beiden*** Schalen, zwischen denen der zur Emission führende Übergang stattfindet, so daß dieser, wie in einem Faradaykäfig, nur wenig von der genauen Lage der unvollständigen Gruppe berührt wird. Anders ist es, wenn ein Niveauwert (Absorptionskante) bestimmt wird. Dann muß das zu entfernende Elektron auf dem Stück seines Weges außerhalb der betreffenden unvollständigen Schale auch Arbeit leisten, und die Größe dieser Arbeit hängt sehr merklich vom Radius der Schale ab und ist um so kleiner (die Abschirmung um so größer), je mehr nach innen die Schale sich im Atom befindet. Durch Bohr und Coster wird dieser Effekt als *äußere* Abschirmung bezeichnet und wir möchten hervorheben, daß es gerade diese ist, welche die starken Knicke in den Moseleykurven der inneren *Niveaus* verursacht. Auf das *innere* Atomfeld und auf die *Linien*, die dort entstehen, hat der periodische Charakter des Atomsystems einen viel geringeren Einfluß, auch dann, wenn man sich schon ziemlich nahe an der Oberfläche des Atoms befindet, wie es im ultraweichen Gebiet der Fall ist.

Wir möchten wiederum Herrn Prof. D. Coster danken für die Überlassung der Hilfsmittel und das Interesse, wodurch er diese Arbeit gefördert hat.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

(Mitteilung aus dem Astrophysikalischen Observatorium-Einstein-Institut, Potsdam.)

Über Störungen von Hyperfeinstrukturtermen des Quecksilbers.

Von **H. Schüler** in Potsdam und **E. G. Jones** [1]) in Nottingham, England, zurzeit in Potsdam.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juli 1932.)

Die Hyperfeinstrukturen der Hg I-Terme $6\,^1D_2$ und $6\,^3D_1$ zeigen in bezug auf Aufspaltung und Lage der Schwerpunkte der ungeraden Isotopen Anomalien. Diese werden dadurch gedeutet, daß innerhalb einer Isotope diejenigen Hyperfeinstrukturniveaus mit gleichem L und F sich abstoßen. Die Möglichkeit einer solchen Beobachtung ist dadurch gegeben, daß die Abstände der entsprechenden Grobterme vergleichbar sind mit den Hyperfeinstrukturaufspaltungen. Aus dem Umstand, daß die geraden Isotopen keine Abstoßung erfahren, ist es möglich, die Störungen genau zu bestimmen. Es zeigt sich, daß die Abstoßung nicht nur eine Funktion des Abstandes der sich störenden Niveaus ist, sondern auch von den F- und I-Werten abhängt. Es liegt hier ein bisher noch nicht beobachteter Störungsprozeß vor, der sich in allen Einzelheiten genau verfolgen läßt. Durch ihn finden alle an den beiden 6 D-Termen festgestellten Anomalien eine plausible Erklärung.

Nachdem wir [2]) das Strukturbild der gelben Hg I-Linie $\lambda\,5790$ veröffentlicht hatten, machte uns Herr Lau darauf aufmerksam, daß er die Komponente [3]) $\Delta\nu = +109$ (s. Fig. 1) nicht beobachtet habe. Ein Vergleich des beiderseitigen Plattenmaterials zeigte unzweifelhaft eine Diskrepanz, die nicht ihren Grund in der Anwendung verschiedener Interferenzspektroskope haben konnte. Wir haben deswegen an unserer Apparatur verschiedene Lichtquellen untersucht und folgendes festgestellt: Die Komponente $+109$ wird in der Glimmentladung [4]) mit reinem Hg-Dampf beobachtet, und zwar angenähert mit der Intensität, mit der sie nach unserer Deutung als „d" zu erwarten wäre. Sie tritt dagegen in Ne-, Ar- und He-Glimmentladungen mit Zusatz von Hg-Dampf, wenn sie überhaupt zu beobachten ist, mit stark verringerter Intensität auf [5]). Wir haben hier den seltenen Fall vor uns, daß mitten in das Strukturbild einer Hg-Linie

---

[1]) London University Travelling Student.

[2]) H. Schüler u. E. G. Jones, ZS. f. Phys. **74**, 63, 1932.

[3]) Wegen der Bezeichnungsweise vgl. (2) und (4).

[4]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **72**, 423, 1931.

[5]) Bisher haben solche Änderungen in den Entladungsbedingungen noch keine Intensitätsänderungen innerhalb eines Strukturbildes hervorgerufen.

in zufällig passender Intensität eine Linie fällt, die sicher nicht zum Bild gehört. Durch das Wegfallen von + 109 ergab sich nun die Notwendigkeit, die Unterteilung der $6\,^1D_2$ ($I = {}^3/_2$)-Aufspaltung entsprechend zu ändern. (Die Gesamtaufspaltung $\Delta\nu = 795$ wird davon nicht betroffen.) Wir haben die neue Unterteilung in Fig 1 dargestellt, wobei zu bemerken ist, daß b (— 84) nichts anderes ist als die früher gegebene + 413, die durch die Verwendung von 10 mm- und 20 mm-Etalonabständen nicht eindeutig bestimmt war. Sie liegt in der Tat, wie wir mit einem 13 mm-Etalon feststellen konnten, um ein bzw. zwei Ordnungsabstände nach Rot. Wir sind damit zu einer vollständigen Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Herrn Lau gelangt.

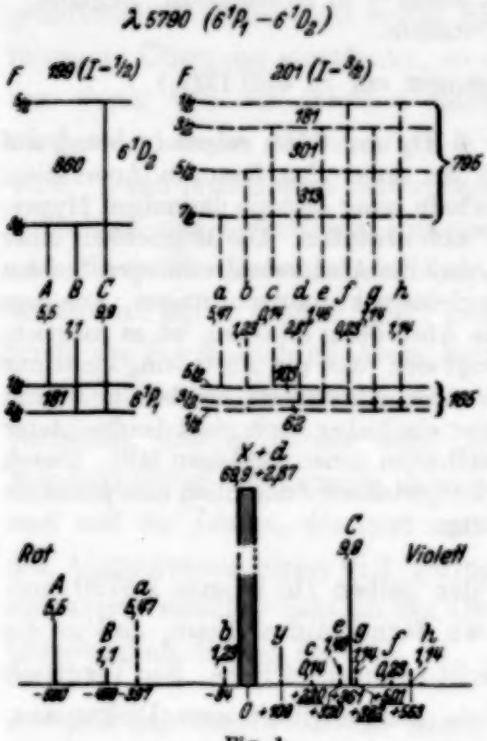


Fig. 1.

Versagen der Landéschen Intervallregel. In bezug auf die Forderungen der Landéschen Intervallregel stellen die Teilaufspaltungen des $6\,^1D_2$-Terms eine Anomalie dar, wie sie bisher bei den Hyperfeinstrukturen noch nicht beobachtet worden ist. Die Intervalle sollten sich wie 3 : 5 : 7 verhalten, gemessen sind 181 : 301 : 313 = 3 : 5 : 5,2, d. h. für die beiden ersten Intervalle gilt die Regel, während das dritte Intervall etwa 100 Einheiten zu klein ist.

Da die Abweichung von der Landéschen Intervallregel ganz außerhalb der experimentellen Fehlergrenze ($\mp$ 5 Einheiten) liegt, haben wir zur Kontrolle dieses Befundes die Linie λ 3663,28 ($6\,^3P_2 - 6\,^1D_2$) untersucht, und die bei λ 5790 beobachteten Teilaufspaltungen des $6\,^1D_2$-Terms bestätigt gefunden (s. Fig. 2). Da wir in der Gegend von λ 3663 nicht mehr das große Auflösungsvermögen zur Verfügung hatten wie im Gelben (Fehler von $\mp$ 15 Einheiten sind im Ultraviolett nicht ausgeschlossen), so haben wir für unsere weiteren Betrachtungen, in denen wir eine Erklärung für das Versagen der Landéschen Regel geben werden, die genaueren Messungen der λ 5790 zugrunde gelegt.

Unsymmetrie der Schwerpunkte der ungeraden Isotopen. Außer diesem ungewöhnlichen Verhalten weist der $6\,^1D_2$-Term noch eine weitere unerwartete Erscheinung auf. Bisher hat sich immer gezeigt, daß, falls die geraden Isotopen in der Nullinie nicht getrennt sind, auch die Schwerpunkte der ungeraden dorthin fallen (z. B. λ 5769, 4916 und 4108). Bei λ 5790 trifft das nicht zu. Obwohl die geraden Isotopen zusammenfallen, denn die Hauptlinie der λ 5790 ist ebenso schmal wie die von λ 5769, liegen (siehe unten Fig. 5) die Schwerpunkte bei — 43 (Hg_{199}) und — 39 (Hg_{201}). Innerhalb der Meßfehler bestätigt sich das auch an der Linie λ 3663, woraus hervorgeht, daß dieses Verhalten durch den $6\,^1D_2$-Term bedingt ist. Da sich aus λ 5769, 3654 und 3125 für den früher untersuchten $6\,^3D_2$-Term ein ganz normales Verhalten ergeben hat — denn, wie Fig. 5 zeigt, fallen die Schwerpunkte der ungeraden Isotopen (innerhalb der Meßgenauigkeit) mit den geraden Isotopen zusammen —, wurden die Linien λ 2967 (Fig. 3) und λ 3662 (Fig. 4) analysiert[1]), weil sie den $6\,^3D_1$-Term gemeinsam haben. Hier zeigt sich das überraschende Resultat (vgl. Fig. 5), daß bei nicht getrennten geraden Isotopen die Schwerpunkte der ungeraden um etwa

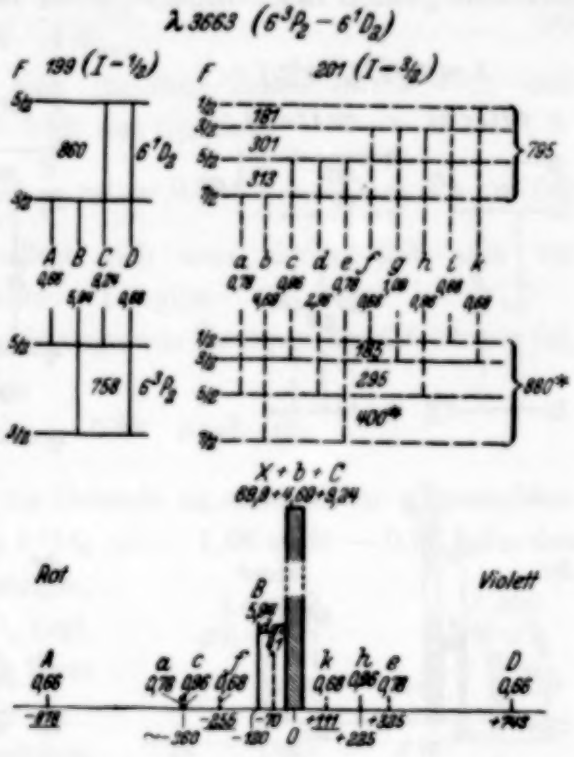


Fig. 2.

[1]) In den Fig. 1 bis 4 sind die Strukturbilder und Termschemata von λ 5790, 3663, 2967 und 3662 wiedergegeben. Die Messungen an λ 2967 stammen von W. McCurdy (Phil. Mag. **5**, 386, 1928), während die übrigen Beobachtungen von uns selbst gemacht sind. In bezug auf λ 3663 und 3662 sei bemerkt, daß, obwohl die experimentellen Bilder nicht vollständig sind, doch die Zahl der beobachteten Komponenten ausreicht (wie aus den Figuren hervorgeht), um die Aufspaltungsbilder zu kontrollieren und die Schwerpunktsunsymmetrie der ungeraden Isotopen festzustellen. Auf jeden Fall liegen alle hier beobachteten Effekte weit außerhalb der Fehlergrenzen. Die mit einem Stern versehene Teilaufspaltung des $6\,^3P_2$-Terms (die nach λ 5461 entweder $\Delta\nu = 400$ oder $\Delta\nu = 375$ sein muß) läßt sich auch bei λ 3663 und 3662 noch nicht definitiv festlegen, denn die Linien sind nur um 0,4 Å getrennt; dadurch ist die Beobachtung der Hyperfeinstrukturen erschwert.

70 Einheiten *nach Violett* liegen. Da beide Linien die gleiche Unsymmetrie zeigen und ihre Endterme, $6\,^3P_0$ und $6\,^3P_2$, bei anderen Linien sich normal verhalten, so ist dieser Effekt dem $6\,^3D_1$-Term zuzuschieben.

Wir finden also bei den Termen $6\,^1D_2$ und $6\,^3D_1$, bei denen eigentlich nach dem ganzen Erscheinungsbild der Isotopenverschiebung des Hg keine

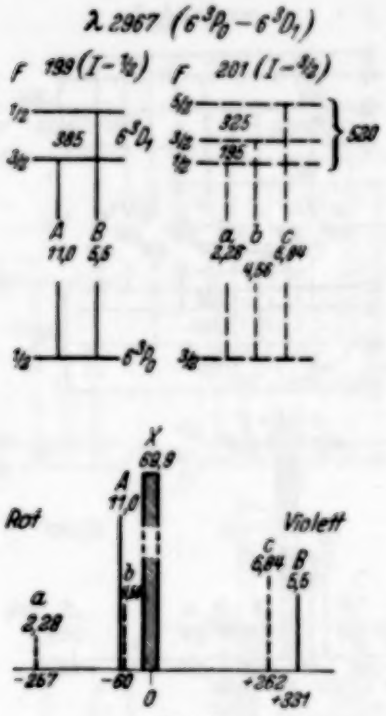


Fig. 3.

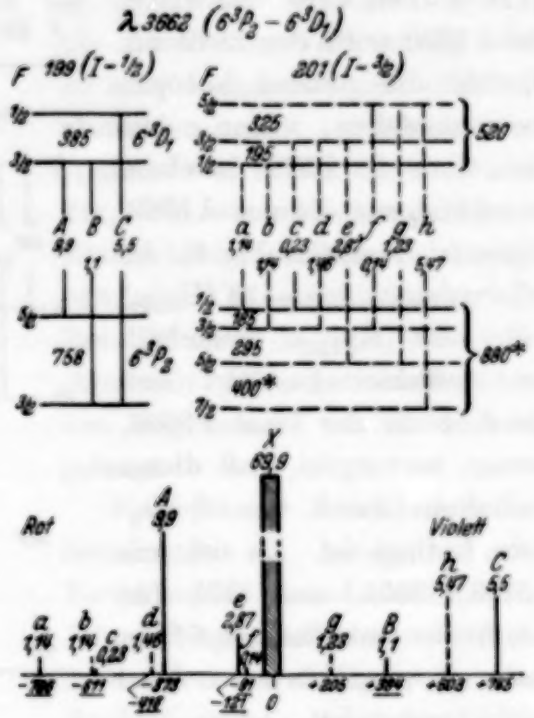


Fig. 4.

Trennung zu erwarten wäre, eine Differenzierung zwischen geraden und ungeraden Isotopen, die gedeutet werden muß.

Anomales Verhalten der Terme $6\,^1D_2$ *und* $6\,^3D_1$ *in bezug auf ihre Aufspaltungen für die Isotopen* 199 *und* 201. Die Ausnahmestellung der beiden erwähnten Terme zeigt sich, wie wir jetzt darlegen wollen, auch in den Spannweiten (ΔW) der Aufspaltungen für die Isotopen 199 und 201. Aus theoretischen Überlegungen folgt[1]), daß die Aufspaltung eines Grobterms (mit der inneren Quantenzahl J) durch Wechselwirkung mit einem Kernmoment I gegeben ist durch

$$\Delta W = \mu H_{(0)} \cdot \frac{2J+1}{J} \quad \text{für} \quad J \geqslant I, \tag{a}$$

$$\Delta W = \mu H_{(0)} \cdot \frac{2I+1}{I} \quad \text{für} \quad I \geqslant J, \tag{b}$$

[1]) Vgl. H. Kallmann u. H. Schüler, Ergebnisse der exakten Naturw. XI, S. 138, 1932.

wo $H_{(0)}$, das magnetische Feld des Leuchtelektrons am Orte des Kerns, nur vom Term, und μ, das magnetische Kernmoment, nur von der betreffenden Isotopen abhängen.

Für den Fall $J = 1$ ist, da $I_{199} = {}^1/_2$ und $I_{201} = {}^3/_2$, aus (a) bzw. (b)

$$\frac{\mu_{199}}{\mu_{201}} = \frac{8}{9} \cdot \frac{\Delta W_{199}}{\Delta W_{201}}. \tag{c}$$

Aus den Beobachtungen ergibt sich für fünf Terme mit $J = 1$, daß $\Delta W_{199}/\Delta W_{201} = -1$ ist. Damit folgt aus (c), daß

$$\frac{\mu_{199}}{\mu_{201}} = -\frac{8}{9} = -0{,}89. \tag{d}$$

Die Anomalie des $6\,{}^3D_1$-Terms äußert sich nun darin, daß sich für $\Delta W_{199}/\Delta W_{201}$ der Wert $-0{,}74$ statt -1 ergibt.

Für den Fall $J = 2$ gilt für beide ungerade Isotopen die Gleichung (a), d. h. es ist

$$\frac{\Delta W_{199}}{\Delta W_{201}} = \frac{\mu_{199}}{\mu_{201}} = -0{,}89 \quad \text{nach (d)}.$$

Dieser Wert wird bestätigt durch die Befunde an allen bisher untersuchten Termen mit $J = 2$, abgesehen von $6\,{}^1D_2$, wo $-1{,}08$ statt $-0{,}89$ gefunden wird. Das ist um so merkwürdiger, weil das nächste Serienglied $7\,{}^1D_2$ (vgl. unten Tabelle 2) den theoretischen Wert ergibt.

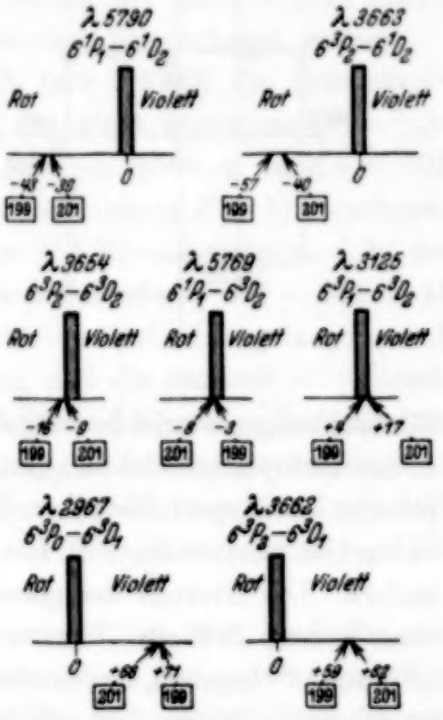
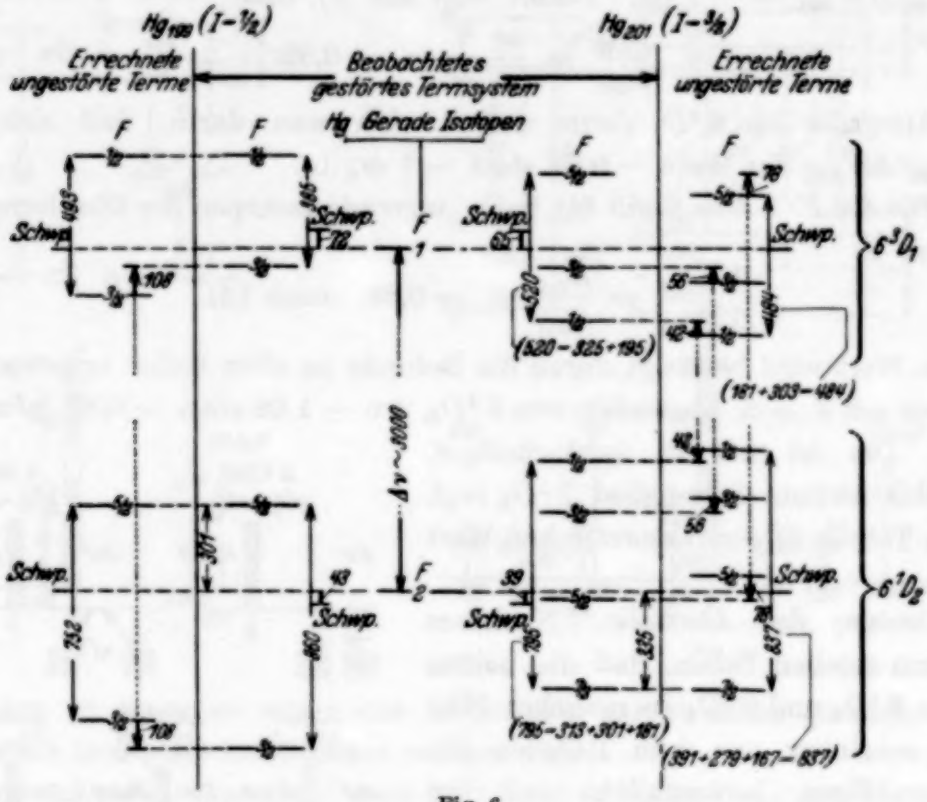


Fig. 5.

Deutung der Anomalie. Nachdem wir nun gesehen haben, daß die beiden Terme $6\,{}^1D_2$ und $6\,{}^3D_1$ in mancher Hinsicht scheinbar aus dem Rahmen des Gesetzmäßigen herausfallen, soll im folgenden gezeigt werden, daß sich alle diese Effekte durch einen Störungsprozeß erklären lassen. Es liegt hier der ungewöhnliche Fall vor, daß der Abstand zweier Grobterme $6\,{}^1D_2$ und $6\,{}^3D_1$ ($\Delta\nu \approx 3000$) etwa von der gleichen Größenordnung ist wie die Aufspaltungen der Hyperfeinstrukturterme (≈ 800). Wenn man von der Annahme ausgeht, daß innerhalb der Terme einer Isotope die Hyperfeinstrukturniveaus mit gleichem F einander abstoßen, kann man alle diese Erscheinungen verstehen. Wir wurden auf die Möglichkeit gegen-

seitiger Beeinflussung bestimmter Terme von Zweielektronenspektren durch die interessante Arbeit von Shenstone und Russell[1]) aufmerksam gemacht. Dort handelt es sich um Störungen zwischen Termen mit gleichen L, S und J aus verschiedenen Elektronenkonfigurationen; der Effekt ist energetisch mehrere 1000 mal größer als der, den wir hier beschreiben wollen.

Wir beobachten die gestörten Terme ($6\,^1D_2$ und $6\,^3D_1$) aus Kombinationen mit den Termen $6\,^1P_1$, $6\,^3P_0$ und $6\,^3P_2$. Wie aus dem gesamten


Hg 198 (I=½)
Hg 201 (I=3/2)
Errechnete ungestörte Terme
Beobachtetes gestörtes Termsystem
Hg Gerade Isotopen
Errechnete ungestörte Terme
F
F
F
F
Schwp.
Schwp.
Schwp.

gegeben, während links und rechts außen die Terme so aufgezeichnet sind, wie sie liegen würden, wenn die gegenseitigen Abstoßungen nicht vorhanden wären.

Im Schema für Hg_{199} beeinflussen sich nur die ($F = {}^3/_2$)-Niveaus, während das ($F = {}^1/_2$)-Niveau oben und das ($F = {}^5/_2$)-Niveau unten ungestört bleiben. Dadurch, daß die ($F = {}^3/_2$)-Niveaus sich gegenseitig abstoßen, erscheint der gestörte $6\,{}^1D_2$ ($I = {}^1/_2$)-Term mit vergrößerter Aufspaltung und der gestörte $6\,{}^3D_1$ ($I = {}^1/_2$)-Term mit verkleinerter Aufspaltung.

Bei der Isotope 201 wandert nicht bloß ein Niveaupaar, sondern drei (mit den F-Werten ${}^1/_2$, ${}^3/_2$ und ${}^5/_2$). Dadurch verschieben sich beim $6\,{}^3D_1$-Term sämtliche Einzelniveaus, während beim $6\,{}^1D_2$-Term das ($F = {}^7/_2$)-Niveau ungestört bleibt, weil ja beim $6\,{}^3D_1$-Term kein ($F = {}^7/_2$)-Niveau vorhanden ist. Durch die Abstoßung der ($F = {}^1/_2$, ${}^3/_2$ und ${}^5/_2$)-Niveaus wird beim $6\,{}^1D_2$-Term die Teilaufspaltung (${}^5/_2 - {}^7/_2$) stark verkleinert, wodurch das beobachtete Versagen der Landéschen Intervallregel zustande kommt; gleichzeitig erscheint auch die Gesamtaufspaltung verkleinert.

Nach diesem qualitativen Überblick wollen wir jetzt zeigen, durch welche Überlegungen man zu dem ungestörten Termschema gelangt.

1. *Bei der Isotope* 199 wird für $6\,{}^1D_2$ (aus λ 5790) die Gesamtaufspaltung zu $\Delta\nu = 860$ und der Abstand des nicht gestörten ($F = {}^5/_2$)-Niveaus von den ebenfalls nicht gestörten geraden Isotopen zu $\Delta\nu = 301$ gemessen. Der mit Hilfe der statistischen Gewichte $(2F + 1)$ berechnete Schwerpunkt liegt $\Delta\nu = 345$ von dem ($F = {}^5/_2$)-Niveau entfernt, d. h. der Schwerpunkt des gestörten Systems erscheint $\Delta\nu = 345 - 301 = 44$ nach unten verschoben. Um zu dem ungestörten System zu gelangen, muß das ($F = {}^3/_2$)-Niveau so verschoben werden, daß die dadurch entstehende neue Aufspaltung ihren Schwerpunkt an der Stelle der geraden Isotopen hat, was ja, wie bereits oben betont, die Bedingung für den ungestörten Zustand ist. Man erhält so eine Verschiebung des ($F = {}^3/_2$)-Niveaus um $\Delta\nu = 108$, woraus sich die ungestörte Aufspaltung des $6\,{}^1D_2$-Terms zu $\Delta\nu = 752$ ergibt.

Die Annahme eines Störungsprozesses verlangt nun, daß für den $6\,{}^3D_1$-Term das ($F = {}^3/_2$)-Niveau auch um den Wert $\Delta\nu = 108$ verschoben wird, woraus sich in diesem Fall die ungestörte Aufspaltung dieses Termes $\Delta\nu = 385 + 108 = 493$ ergibt. Da das ($F = {}^1/_2$)-Niveau ungestört liegen bleibt, so berechnet man eine Schwerpunktsverschiebung von $\Delta\nu = 72$ in dem Sinne, daß der Schwerpunkt *nach oben* verschoben ist. D. h. man hat

für den Fall, daß $6\,^3D_1$ der Anfangsterm der beobachteten Linie ist und der Endterm keine Anomalien hat, eine Schwerpunktsunsymmetrie des Strukturbildes des Hg 199 *nach Violett* $\Delta\nu = 72$ zu erwarten. Die Beobachtungen ergeben aus λ 2967 und 3662 (s. Fig. 5) den Mittelwert $\Delta\nu = 65$, was die erste Bestätigung der Richtigkeit unserer Deutung darstellt. Es zeigt sich also, daß die Unsymmetrie der Schwerpunkte der ungeraden Isotopen bei λ 2967 und 3662 nach Violett eine notwendige Folgerung der Unsymmetrie nach Rot bei λ 5790 und 3663 ist.

2. *Bei der Isotope* 201 wird für $6\,^1D_2$ (aus λ 5790) die Gesamtaufspaltung zu $\Delta\nu = 795$ ($= 313 + 301 + 181$) und der Abstand des nicht gestörten ($F = {}^7/_2$)-Niveaus von den ebenfalls nicht gestörten geraden Isotopen zu $\Delta\nu = 335$ gemessen. Daraus findet man infolge der Störung eine Schwerpunktsverschiebung $\Delta\nu = 39$ nach unten. Wenn jetzt durch Verschiebung der ($F = {}^1/_2$, ${}^3/_2$ und ${}^5/_2$)-Niveaus der Schwerpunkt des $6\,^1D_2$-Terms mit den geraden Isotopen zur Deckung gebracht wird, so erhält man unter der begründeten Forderung, daß für die ungestörten Niveaus (wie immer beim Hg) die Landésche Intervallregel erfüllt ist, eindeutig die ungestörten Aufspaltungen zu $\Delta\nu = 837$ ($= 391 + 279 + 167$). Es ergibt sich dann, daß unter Einwirkung der Störung $F = {}^5/_2$ um $\Delta\nu = 78$, $F = {}^3/_2$ um $\Delta\nu = 56$ und $F = {}^1/_2$ um $\Delta\nu = 42$ verschoben sind. Da diese Zahlen für theoretische Betrachtungen wichtig sein können, möchten wir den Einfluß eines Fehlers in der Bestimmung des Abstandes von dem ($F = {}^7/_2$)-Niveau nach den geraden Isotopen, den wir oben zu $y = 335 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ gegeben haben, diskutieren. In der Tabelle 1 sind die extremen Werte, die wir nach unseren Abschätzungen für zulässig halten möchten, angegeben.

Tabelle 1.

y	$A_{5/2}$	$A_{3/2}$	$A_{1/2}$
340	85 ∓ 5	66 ∓ 5	56 ∓ 5
335	$\mathbf{78 \mp 5}$	$\mathbf{56 \mp 5}$	$\mathbf{42 \mp 5}$
330	72 ∓ 5	46 ∓ 5	30 ∓ 5

Wenn man, in Analogie zu Hg_{199}, die gleichen Verschiebungen bei dem $6\,^3D_1$-Term anbringt, so erhält man für den ungestörten Term die Aufspaltungen $\Delta\nu = 484$ ($= 303 + 181$). Daraus ergibt sich für das gestörte Termschema eine Schwerpunktsverschiebung von $\Delta\nu = 65$ nach oben. Das Experiment (aus λ 2967 und 3662) ergibt als vollständige Bestätigung den Mittelwert $\Delta\nu = 65$ in dem richtigen Sinne.

Ein Vergleich der so erhaltenen ungestörten Gesamtaufspaltungen des $6\,^3D_1$-Terms für die beiden Isotopen 199 und 201 ($\Delta\nu = -493$ bzw. 484) zeigt, daß dann die oben erwähnten Bedingungen für Terme mit $J = 1$ ($\Delta W_{199}/\Delta W_{201} = -1$) nach Beseitigung der Störungen auch für diesen Term innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt sind.

Ebenso ist jetzt für die Aufspaltungen des ungestörten $6\,^1D_2$-Terms die Bedingung für Terme mit $J = 2$ ($\Delta W_{199}/\Delta W_{201} = -0{,}89$) in ausgezeichneter Weise erfüllt.

Wir sehen also, daß alle oben diskutierten Anomalien sich durch die Annahme einer Beeinflussung eng benachbarter Terme ausnahmslos deuten lassen.

Es liegt hier ein sehr schönes Beispiel eines Störungsprozesses vor, bei dem es möglich ist, den Störungsmechanismus quantitativ zu beschreiben. Es ist bemerkenswert, daß die Größe der Abstoßungen der einzelnen Niveaus nicht bloß eine Funktion des Abstandes der Niveaus voneinander, sondern auch eine Funktion ihrer F- und I-Werte sein muß, denn für Hg_{201} ver-

Tabelle 2.

Term	Termaufspaltung $\Delta\nu$, in 10^{-3} cm^{-1}		Verschiebungseffekt zwischen zwei geraden Isotopen $\Delta\nu \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}
	Hg_{199} ($I = 1/2$)	Hg_{201} ($I = 3/2$)	
$6s^2\,{}^1S_0$	0	0	~ 160
$6s\cdot 7s\,{}^1S_0$	0	0	30
$\quad {}^3S_1$	1070	-1070 ($= 665 + 405$)	30
$6s\cdot 8s\,{}^1S_0$	0	0	0
$\quad {}^3S_1$	1045	-1035 ($= 648 + 387$)	≈ 20
$6s\cdot 9s\,{}^1S_0$	0	0	0
$6s\cdot 6p\,{}^1P_1$	-181	165 ($= 103 + 62$)	0
$\quad {}^3P_0$	0	0	0
$\quad {}^3P_1$	727	-725 ($= 465 + 260$)	0
$\quad {}^3P_2$	758	-880^* ($= 400^* + 295 + 185$)	0
$6s\cdot 8p\,{}^1P_1$	-386	385 ($= 235 + 150$)	60
$5d^9\cdot 6s^2\cdot mp\,{}^1P_1$	-167	172 ($= 104 + 68$)	150
$6s\cdot 6d\,{}^1D_2$	(a) 860	-795 ($= 313 + 301 + 181$) (a)	0
	(b) 752	-837 ($= 391 + 279 + 167$) (b)	
$\quad {}^3D_1$	(a) -385	520 ($= 325 + 195$) (a)	0
	(b) -493	484 ($= 303 + 181$) (b)	
$\quad {}^3D_2$	-470	507 ($= 237 + 164 + 106$)	0
$6s\cdot 7d\,{}^1D_2$	496	-531	0

(a) bedeutet: gemessene, gestörte Aufspaltung; (b) bedeutet: errechnete, ungestörte Aufspaltung; — bedeutet: Term „umgekehrt" liegend.

halten sich die Verlagerungen der Niveaus $A_{1/2} : A_{3/2} : A_{5/2} = 42 : 56 : 78$, trotzdem die $(F = {}^1/_2)$-Niveaus 30% näher aneinander liegen als die $(F = {}^5/_2)$-Niveaus. Außerdem ist die Verschiebung des $(F = {}^3/_2)$-Niveaus durch die Störung für $I = {}^1/_2$ (Hg_{199}) zweimal größer als die für $I = {}^3/_2$ (Hg_{201}). Der hier beschriebene Störungsprozeß bezieht sich auf zwei Terme derselben Elektronenkonfiguration ($6s \cdot 6d$), und zwar beeinflussen sich nur die Niveaus mit gleichem L und F. Zur Vervollständigung des bisher in den früheren Arbeiten erhaltenen Materials sind in Tabelle 2, die zur Zeit festgelegten Termaufspaltungen der ungeraden Isotopen zusammengestellt, wobei für die Terme $6\,{}^1D_2$ und $6\,{}^3D_1$ auch die errechneten, ungestörten Aufspaltungen eingesetzt sind. Die Terme, die früher als $8\,{}^1P_1$ bzw. $9\,{}^1P_1$ bezeichnet wurden, haben im Hinblick auf die oben erwähnte Arbeit von Shenstone und Russell ihre richtige Bezeichnung erhalten. Alle Terme fügen sich jetzt den oben diskutierten Gesetzmäßigkeiten ein, bis auf den $6\,{}^1P_1$-Term, dessen Aufspaltungen für die ungeraden Isotopen gleich sein sollten. Die sicher reelle Differenzierung läßt sich noch nicht deuten, wahrscheinlich ist aber ihre Deutung in der gleichen Richtung, wie oben diskutiert, zu suchen.

Bei der Diskussion der erhaltenen Resultate hat uns Herr Grotrian in freundlichster Weise unterstützt.

Der für diese Untersuchungen benutzte Zeisssche Prismenvorzerlegungsapparat ist uns in dankenswerter Weise von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden.

Bemerkung zur Theorie der Störungen in Hyperfeinstrukturen.

Von **H. Casimir**, zurzeit in Berlin.

(Eingegangen am 22. Juli 1932.)

Es wird gezeigt, daß die in der vorstehenden Arbeit von Schüler und Jones gefundenen Ergebnisse unvereinbar sind mit der Annahme, daß die Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronenhülle gleich dem Skalarprodukt zweier Vektoren ist.

Bekanntlich wurden bis jetzt immer diejenigen theoretischen Aussagen über Hyperfeinstrukturen restlos durch das Experiment bestätigt, die nur auf Anwendung des Vektormodells beruhen: Abzählung der Terme, Auswahlregeln, Intensitätsregeln. Mathematisch kann man das so formulieren: Der Kern läßt sich beschreiben durch Impulsmomentmatrizen I_x, I_y, I_z, die den bekannten Vertauschungsregeln genügen und deren Quadratsumme gleich $i(i+1)\cdot h^2$ ist [$h = (1/2\pi)\cdot$ Plancksche Konstante]. Ein bestimmter Zustand des Gesamtsystems (Kern + Elektronenhülle) gehört zu einem bestimmten Wert von $\Sigma F^2 = f(f+1)\cdot h^2$, wo $\boldsymbol{F} = \boldsymbol{J} + \boldsymbol{I}$ ($\boldsymbol{J}$ Impulsmoment der Elektronenhülle) das Gesamtimpulsmoment ist.

Im allgemeinen ist die Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronenhülle klein im Vergleich zu den Abständen der Elektronenterme untereinander. Für die Aufspaltung der Hyperfeinstrukturen ist dann nur *der* Teil der Störungsmatrix maßgebend, der zu miteinander entarteten Elektronenzuständen (also zu den $2j+1$ Zuständen, die den verschiedenen Orientierungen des Vektors $\boldsymbol{J}$ entsprechen) gehört. Nun findet man experimentell, daß die Aufspaltungen der Landéschen Intervallregel genügen:

$$\Delta E_f = C\cdot\tfrac{1}{2}[f(f+1) - j(j+1) - i(i+1)]$$
$$(i \text{ und } j \text{ fest},\ i+j \geqslant f \geqslant |i-j|).$$

Also ist der „$j\,|\,j$-Ausschnitt" der Störungsmatrix proportional dem Skalarprodukt der Vektoren $\boldsymbol{I}$ und $\boldsymbol{J}$,

$$(j\,|\,V\,|\,j) = C(\boldsymbol{J}\cdot\boldsymbol{I}),$$

denn nur dieser Ansatz führt zu der Intervallregel. Nun ist der j/j-Ausschnitt immer dann von dieser Form, wenn die Wechselwirkung von der Form

$$V = (\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{k}) \qquad \text{(A)}$$

ist, wo der Vektor $\boldsymbol{A}$ nur von den Bestimmungsstücken der Elektronen, der Vektor $\boldsymbol{k}$ nur von denjenigen des Kerns abhängt. Denn die $j|j$-Matrixelemente eines beliebigen „Elektronenvektors" sind ja proportional dem Impulsmoment, und für jeden Kernvektor gilt $\boldsymbol{k} = \gamma \cdot \boldsymbol{I}$.

Die einfachste Annahme über die Wechselwirkung ist die, daß der Kern ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}$ hat ($\boldsymbol{\mu} = g \cdot \boldsymbol{I}$). Dann ist

$$V = (\boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{\mu}), \tag{B}$$

wo $\boldsymbol{H}$ das von den äußeren Elektronen am Ort des Kernes erzeugte Magnetfeld ist. Dieser Ansatz führt aber zu Schwierigkeiten. Berechnet man nämlich das magnetische Moment aus den Aufspaltungen verschiedener Terme, so findet man Werte, die nicht miteinander übereinstimmen. Allerdings beruht dieser Schluß auf der Benutzung einer gewissen Näherung für die Wellenfunktionen der Elektronen. Es ist aber unwahrscheinlich, daß die Unstimmigkeiten durch Berücksichtigung höherer Näherungen behoben werden könnten[1]). Aber wenn also der Ansatz (B) wenigstens zweifelhaft genannt werden muß, gab es bis jetzt keinen Grund, auch die Richtigkeit von (A) in Zweifel zu ziehen.

In der vorstehenden Arbeit von Schüler und Jones wird ein Fall diskutiert, wo die Intervallregel verletzt ist. Aber in diesem Fall ist der Abstand zweier Elektronenterme zufälligerweise von derselben Größenordnung wie die Hyperfeinstruktur und es werden deshalb auch die in bezug auf j nichtdiagonalen Terme von V eine Rolle spielen. Schüler und Jones zeigen, wie man aus dem Aufspaltungsbild in eindeutiger Weise die durch diese nichtdiagonalen Elemente verursachte Abstoßung der Terme mit gleichem f ableiten kann. Zweck dieser Notiz ist, diese empirisch gefundene Störung mit den aus (A) bzw. (B) zu ziehenden Schlüssen zu vergleichen.

Wir gehen aus von (A), $V = \gamma\,(\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{I})$. Die Hamiltonfunktion für das Gesamtsystem ist also:

$$H = H_0 + \gamma \cdot (\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{I}),$$

wo H_0 die Hamiltonfunktion für die Elektronen ist. Zuerst denken wir uns H_0 auf Diagonalform gebracht. Bringt man dann auch ΣF^2 und F_z auf Diagonalform, so wird auch $(\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{I})$ in bezug auf f und m_f (Eigenwert von F_z) Diagonalmatrix sein und nicht von m_f abhängen, wie aus der Vertauschbarkeit von $(\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{I})$ mit allen F_i hervorgeht. Die gesuchten Energie-

[1]) S. Goudsmit, Phys. Rev. **37**, 663, 1931; G. Breit, ebenda **37**, 826, 1931; G. Racah, ZS. f. Phys. **71**, 431, 1931.

werte finden wir als Wurzeln einer Säkulargleichung, die zu den zwei benachbarten Eigenwerten E_1, E_2 von H_0 gehört:

$$\begin{vmatrix} E_1+C_1\cdot\frac{1}{2}[f(f+1)-j_1(j_1+1)-i(i+1)]-\varepsilon & M_f \\ \overline{M}_f & E_2+C_2\cdot\frac{1}{2}[f(f+1)-j_2(j_2+1)-i(i+1)]-\varepsilon \end{vmatrix}=0,$$

wo

$$M_f=\gamma\cdot(6\,^3D_1,\ f\,|\,\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{I}\,|\,f,\ 6\,^1D_2).$$

Der Einfluß von M_f äußert sich in einer symmetrischen Abstoßung der Terme, und zwar gilt mit hinreichender Genauigkeit:

$$\Delta_f=\frac{|M_f|^2}{a},$$

wo a der Abstand der ungestörten Terme (d. h. der Terme für $M_f=0$) ist.

Nun sind für einen beliebigen Vektor die $j\,|\,j-1$-Matrixelemente — es existieren deren $(2j+1)(2j-1)$ — festgelegt bis auf eine gemeinsame, multiplikative Konstante, $(j\,|\,A\,|\,j-1)$. Auch die zu den verschiedenen f-Werten gehörigen M_f lassen sich durch diese Konstante ausdrücken. Die Rechnung wurde schon von Güttinger und Pauli[1]) durchgeführt. Es ergibt sich:

$$M_f=D\cdot\tfrac{1}{2}\sqrt{(f+j-i)(f-j+i+1)(f+j+i+1)(j+i-f)},$$

wo wir kurz D an Stelle von $(6\,^3D_1\,|\,A\,|\,6\,^1D_2)$ geschrieben haben. Für Hg_{199} $(i=\frac{1}{2})$ folgt daraus:

$$\Delta_{3/2}=D^2\cdot(\gamma_{199})^2\cdot\tfrac{15}{4}\cdot\tfrac{1}{3300};$$

für Hg_{201} $(i=\frac{3}{2})$ ergibt sich:

$$\Delta_{1/2}=D^2\cdot(\gamma_{201})^2\cdot\tfrac{15}{4}\cdot\tfrac{1}{2200},$$
$$\Delta_{3/2}=D^2\cdot(\gamma_{201})^2\cdot 12\cdot\tfrac{1}{2500},$$
$$\Delta_{5/2}=D^2\cdot(\gamma_{201})^2\cdot\tfrac{63}{4}\cdot\tfrac{1}{3100}.$$

Es ist also:

$$\Delta_{1/2}:\Delta_{3/2}:\Delta_{5/2}=1:2{,}8:3.$$

Die von Schüler und Jones angegebenen Werte sind: $\Delta_{1/2}=42$, $\Delta_{3/2}=56$, $\Delta_{5/2}=78$ (in 0,001 cm^{-1}). Die Abweichungen dürften außerhalb der Fehlergrenze liegen. Betrachten wir etwas genauer das Aufspaltungsbild des $6\,^1D_2$-Termes. Würden die Verschiebungen infolge der Störung wirklich im Verhältnis 1 : 2,8 : 3 stehen, so würde auch für die ungestörten Terme die Intervallregel nicht erfüllt sein. Die Abweichungen betragen mehr als

[1]) P. Güttinger u. W. Pauli, ZS. f. Phys. **67**, 743, 1931.

30 Einheiten, auch dann, wenn man noch eine beliebige Schwerpunktsverschiebung zuläßt.

Die Schülerschen Ergebnisse scheinen also nur folgenden Schluß zuzulassen[1]):

Obwohl für die Diagonalelemente die Landésche Intervallregel immer bestätigt wurde, sind die empirisch gefundenen nichtdiagonalen Elemente nicht in Übereinstimmung mit der Hypothese (A) (*Wechselwirkung gleich skalarem Produkt zweier Vektoren*). Und zwar ist dieser Schluß unabhängig von irgendwelchen Annahmen über die Wellenfunktionen der Elektronenhülle; unsere Überlegung ist ebenso allgemein wie diejenige, die von (A) zu der Intervallregel führt.

Man kann sich fragen, von welcher Form die noch zu (A) hinzuzufügenden Glieder sein könnten. Jedenfalls ist V ein Polynom $2i$-ten Grades in I_x, I_y, I_z (es sei denn, daß man etwa verschiedene Quantenzustände des Kernes in Betracht ziehen wollte). Für Hg_{199} kommt deshalb neben einem skalaren Glied nur Vektorkopplung in Frage. Für Hg_{201} kann es aber noch weitere Glieder geben:

$$\Sigma A_{ik} I_i I_k + \Sigma A_{ikl} I_i I_k I_l,$$

wo A_{ik} und A_{ikl} symmetrische Tensoren sind. Es bleibe dahingestellt, was der physikalische Sinn solcher Ausdrücke sein könnte. Es ist aber ziemlich unverständlich, weshalb sie sich niemals auch in den Diagonalelementen bemerkbar machen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Dr. H. Schüler und Herrn D. Jones für die Gelegenheit, ihre Ergebnisse vor der Veröffentlichung kennenzulernen und mit ihnen zu diskutieren, herzlichst danken.

[1]) Was den spezielleren Ansatz (B) betrifft, bemerken wir: Aus den Aufspaltungen anderer Elektronenterme folgt $g_{201} = \frac{3}{5} g_{199}$, ($\mu = g \cdot I$). Berechnen wir nun D aus der empirischen Verschiebung für Hg_{199}, so errechnet man für Hg_{201}: $\Delta_{1/2} = 23$, $\Delta_{3/2} = 64$, $\Delta_{5/2} = 68$.

Über die Anwendungsgrenzen der mathematischen Theorien des vertikalen Zählrohreffekts der Höhenstrahlung und der Höhenstrahlungskoinzidenzen.

Von **L. Tuwim** in Paris.

(Eingegangen am 3. August 1932.)

Einige allgemeine Bemerkungen über die Gültigkeitsgrenzen der heutzutage vorliegenden mathematischen Theorien des vertikalen Zählrohreffektes der Höhenstrahlung und der Höhenstrahlungskoinzidenzen. Hinweis auf Erweiterung unserer Theorien nach Einführung von zwei neuen Konstanten Δ und Δ^*.

Neuerdings hat Hummel[1]) eine Apparatur beschrieben (mit der er übrigens noch keine experimentellen Ergebnisse erhalten hat), die *seiner Meinung nach* „die Bestimmung sowohl der Koinzidenzfähigkeit in Abhängigkeit von der Ionisierungsfähigkeit als auch der spezifischen Ionisation durch Koinzidenzmessungen unmittelbar experimentell gestattet" und aus zwei oder drei koaxialen Zählrohren von gleichem Radius besteht. Hummel bezieht sich dabei auf die von Tuwim[2]) aufgestellte mathematische Theorie der Höhenstrahlungskoinzidenzen und gebraucht die dort eingeführte Bezeichnung „spezifische Koinzidenzfähigkeit $\mathfrak{G}$". Hummel will $\mathfrak{G}$ mit Hilfe koaxialer Zählrohre allein durch Variation des Gasdruckes und der Länge der Zählrohre, also ohne Beobachtung von Einzelstößen bestimmen, gibt aber nicht an, nach welchen mathematischen Ansätzen er die experimentellen Ergebnisse zu bearbeiten beabsichtigt.

Zur Vermeidung von Mißverständnissen sollen die folgenden Bemerkungen dienen.

I. Die formalen Theorien des vertikalen Zählrohreffekts und der Höhenstrahlungskoinzidenzen sind basiert auf der Annahme, daß *die Anzahl gezählter Strahlen gleich ist der Anzahl auffallender Strahlen.* Nur bei solchen Gasdrucken und Spannungen, bei denen diese Annahme erfüllt ist, gelten die formalen Theorien, welche alle *bei solchen Versuchsbedingungen mit Zählrohren meßbaren* Erscheinungen außerhalb der Über-

[1]) I. N. Hummel, Phys. ZS. **33**, 503, 1932.

[2]) L. Tuwim, Berl. Ber. 1931, S. 91, 360, 830; ZS. f. Phys. **76**, 561, 1932.

gangsschichten mit Hilfe von drei Konstanten N_0, K_0, μ beschreiben ($K_0 = \mathfrak{G} N_0$) und deren Formeln den Gasdruck und die Spannung in den Zählrohren nicht enthalten. Hummel schreibt nun: „... so ist die wichtigste Eigenschaft einer solchen Koinzidenzapparatur die, daß die Koinzidenzzahl für $\mathfrak{G} = 1$ bei gleichbleibender Lagerung der Strahlungsquelle konstant bleibt, wie aus geometrischen Gründen ohne weiteres erkennbar ist. Sie ist unabhängig von den Längen l der wirksamen Bereiche und den Gasdrucken p ... Wird also beispielsweise die Länge l_1 des wirksamen Bereiches der Kammer 1 durch Hereindrücken des Verschlußstopfens verkleinert, oder der Gasdruck p_1 in dieser Kammer vergrößert, so dürfte sich nach unserer Voraussetzung die Koinzidenzzahl nicht ändern. Tut sie dies dennoch, so ist $\mathfrak{G}$ nicht gleich 1 ... wird man vorteilhaft ... bei relativ hohem Druck arbeiten ..., um das Maximum von $\mathfrak{G}$ zu erhalten ...“ Um die Konsequenzen einer solchen Denkweise an einem krassen Beispiel zu zeigen, betrachten wir den einfacheren Fall *eines* Zählrohres. Die Anzahl Stöße ist gleich

$$N_{\mu H}(\alpha) = N_0 r l \left[f_1(\mu H, \alpha) + \frac{r}{l} f_2(\mu H, \alpha)\right] \qquad (1)$$

für genügend große Gasdrucke. Evakuiert man nun das Zählrohr bis zum Verschwinden der Gasentladung, oder drückt man bei konstantem Druck den Verschlußstopfen hinein bis zum Verschwinden der wirksamen Drahtlänge l, so wird offenbar die Anzahl Stöße gleich Null. Nach Hummel müßte man (1) auch in diesen Fällen anwenden und die Resultate in der Weise deuten, daß die Konstante N_0 vom Maximalwert dem Werte Null zustrebt. Der Fehler im betrachteten Falle ist evident: Gebrauch einer außerhalb ihrer Gültigkeitsgrenzen falsch gewordenen Formel. Man würde richtige Resultate erhalten, wenn man $N_{\mu H}(\alpha)$ durch den allgemeineren Ausdruck

$$N_{\mu H, \frac{\Delta r}{p}, \frac{\Delta l}{p}}(\alpha)$$

ersetzt. Ganz analog, jedoch bedeutend komplizierter (fünf Konstanten: N_0, K_0, μ, Δ, Δ^*!), liegen die Verhältnisse bei der von Hummel betrachteten Anordnung. Erst nach Elimination des Einflusses von Δ/p und Δ^*/p wird man von einer Änderung der Konstante $\mathfrak{G}$ bei den von Hummel geplanten Versuchen sprechen können.

II. Tuwim[1]) hat mathematisch gezeigt, daß *bei geeigneten Versuchsbedingungen* die Gesetze der geometrischen Optik auf die Höhenstrahlung

[1]) Siehe Fußnote [2]) auf voriger Seite.

bei Koinzidenzmessungen übertragbar sind und auf dieser Tatsache den Begriff des *Höhenstrahlteleskops* begründet. Das einfachste, zylindrische Höhenstrahlteleskop besteht dabei aus zwei *weit entfernten* koaxialen Zählrohren von gleichem Radius. Für geringe Entfernungen dagegen treten viel kompliziertere Verhältnisse auf. Als Kriterium dient das Gesetz der inversen Quadrate.

Hummel mißbraucht den Begriff des Höhenstrahlteleskops, denn er wendet ihn offenbar auf beliebig gelagerte koaxiale Zählrohre an, da seine Anordnungen wegen ihrer Starrheit eine Prüfung des Gesetzes der inversen Quadrate nicht gestatten.

Laboratoire de Chimie-Physique de l' Université de Paris, 26. Juli 1932.

Über den spektroskopischen Nachweis der Existenz des Hydroxoniumions $(H_3O)^+$. Ramaneffekt von Überchlorsäure und Perchloraten.

Von **Z. Ollano** in Cagliari (Italien).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. Juli 1932.)

In der vorliegenden Arbeit werden die Ramanfrequenzen von ClO_4^- (1118, 936, 627, 461 cm^{-1}) bestimmt und in konzentrierten wässerigen Lösungen von Überchlorsäure die Frequenz 3550 cm^{-1}, entsprechend 3580 cm^{-1} der verdünnten Lösungen, und 3590 cm^{-1} des Perchlorates nachgewiesen. Diese letzten Linien werden den Hydroxonium $(H_3O)^+$- und Polyhydroxoniumionen $[H(H_2O)_n]^+$ zugeschrieben.

Wir haben den Ramaneffekt von konzentrierten und verdünnten wässerigen Lösungen von Überchlorsäure und Natrium-, Kalium- und Ammoniumperchloraten untersucht. Als Erregungsstrahlungen verwendeten wir entweder die Linie 4358 Å des Quecksilbers oder die Linie 4047 Å. Im ersten Falle bedienten wir uns des Schottschen Filters GG 2; im zweiten Falle des Filters UG 3, welches die Wirkung von 4358 Å schwächte, diejenige von 4047 Å dagegen fast unverändert ließ. Das gleiche Filter absorbierte alle Nebenstrahlungen des Quecksilbers, welche in die Spektralzone zwischen 4358 und 4916 Å fallen, besonders jene, welche der letztgenannten Linie am nächsten liegen.

Die erhaltenen Resultate sind die folgenden:

1. Überchlorsäure und ihre Salze ($NaClO_4$ 10,8 Mol/Liter; $KClO_4$ 0,14 Mol/Liter; NH_4ClO_4 1,9 Mol/Liter) haben die Strahlungen 1118, 936, 627, 461 cm^{-1} gemeinsam, welche daher dem Ion ClO_4^- angehören (Tabelle 1).

2. In konzentrierter Überchlorsäure (6 Mol/Liter) erscheint außerdem bei 3550 cm^{-1} eine breite und dichte Bande. Bei Verdünnung der Säure verschiebt sich diese Bande nach höheren Frequenzen (bei 3 Mol/Liter $\Delta\nu = 3580$ cm^{-1}) (Tabelle 2).

3. Bei gesättigten Lösungen von Natriumperchlorat (10,8 Mol/Liter) erhält man eine Bande 3590 cm^{-1}, welche der Bande 3550 cm^{-1} der Säure

ähnlich ist. Mit der Verdünnung der Säure verschiebt sich diese Bande nicht merklich, sondern vermischt sich mit den eigenen Banden des Lösungsmittels (3600, 3449, 3173 cm^{-1})[1]), dessen Beschaffenheit sich ändert.

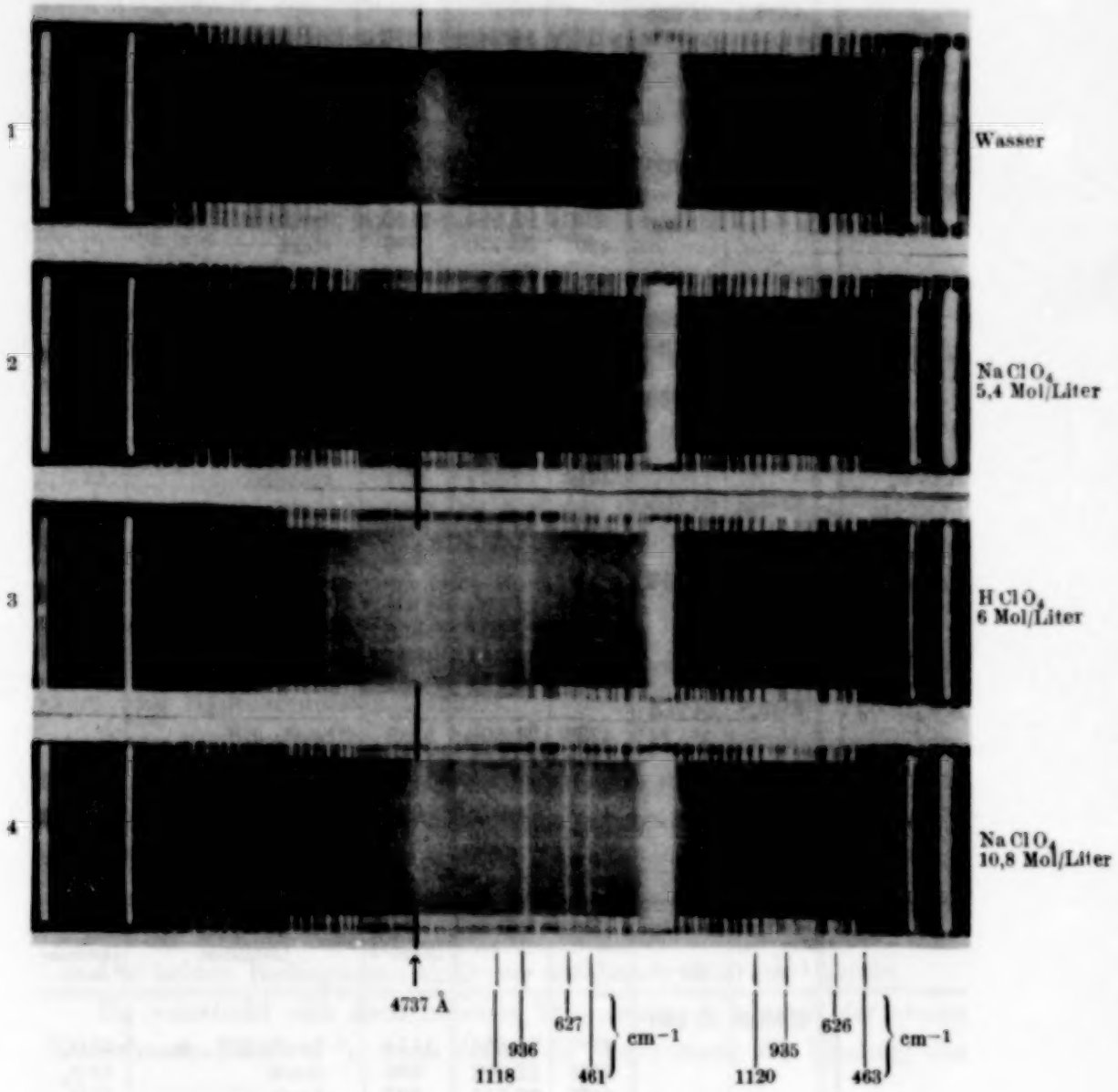


Fig. 1. 4737 ist die Referenzlinie für die Photogramme.

Unter Mitwirkung von R. Brunetti[2]) haben wir den Ramaneffekt anderer Säuren und Salze untersucht, insbesondere denjenigen der Salpetersäure und von Nitraten; wir haben dabei niemals Resultate erhalten, die

[1]) R. Brunetti u. Z. Ollano, Lincei Rend. **12**, 522, 1930.
[2]) R. Brunetti u. Z. Ollano, l. c.; Cim. **8**, 169, 1930.

Tabelle 1. Ramanfrequenzen der Perchlorate.

	Erregungslinie		Ramanlinie		$\Delta\nu$ cm^{-1}	Intensität	Eigentümlichkeit
	Å	cm^{-1}	Å	cm^{-1}			
$NaClO_4$	4358,3	22 938					
			5170	19 342	3596	schwach	
			4583	21 820	1118	breit, diff., m.	ClO_4^-
			4545	22 002	936	stark	ClO_4^-
			4482	22 311	627	breit, mittel	ClO_4^-
			4449	22 477	461	breit, mittel	ClO_4^-
	4046,8	24 705					
			4735	21 119	3586	breit, stark	
			4240	23 585	1120	breit, diff., m.	ClO_4^-
			4207	23 770	935	stark	ClO_4^-
			4153	24 079	626	breit, mittel	ClO_4^-
			4125	24 242	463	breit, mittel	ClO_4^-
	3654,8	27 353					
	3650,2	27 388					
			4203	23 792	3578	schwach	
$KClO_4$	4358,3	22 938					
			4545	22 002	936	mittel	ClO_4^-
			4483	22 306	632	schwach	ClO_4^-
			4449	22 477	461	schwach	ClO_4^-
	4046,8	24 705					
			4207	23 770	935	mittel	ClO_4^-
			4155	24 067	638	schwach	ClO_4^-
NH_4ClO_4	4358,3	22 938					
			4579	21 839	1101	breit, diff., m.	ClO_4^-
			4545	22 002	936	stark	ClO_4^-
			4482	22 311	627	breit, mittel	ClO_4^-
	4046,8		4449	22 477	461	breit, mittel	ClO_4^-
	4046,8	24 705					
			4738	21 106	3599	breit, diff.	
			4238	23 596	1109	breit, schwach	ClO_4^-
			4206	23 775	930	stark	ClO_4^-
			4153	24 079	626	breit, mittel	ClO_4^-
			4125	24 242	463	breit, schwach	ClO_4^-

Tabelle 2. Ramanfrequenzen der Überchlorsäure.

	Erregungslinien		Ramanlinien		$\Delta\nu$ cm^{-1}	Intensität	Eigentümlichkeit
	Å	cm^{-1}	Å	cm^{-1}			
$HClO_4$ 6 Mol./Liter	4358,3	22 938					
			4582	21 824	1114	breit, diff., m.	ClO_4
			4545	22 002	936	stark	ClO_4
			4482	22 311	627	breit, m.	ClO_4
			4449	22 477	461	breit, m.	ClO_4
	4046,8	24 705					
			4727	21 155	3550	stark, (Bande)	H_3O^+
			4238	23 596	1109	breit, m.	ClO_4^-
			4207	23 770	935	stark	ClO_4^-
			4153	24 079	626	breit, m.	ClO_4^-
			4125	24 242	463	breit, m.	ClO_4^-
	3654,8	27 353					
	3650,2	27 388					
			4197	23 826	3544	diff., schwach	H_3O^+

den jetzigen vergleichbar sind. Bei wachsender Konzentration der Nitrate oder der Salpetersäure verschwinden die Wasserbanden nicht vollständig wie hier, sondern ändern nur ihre Intensität; die Banden 3173, 3449 cm^{-1} werden schwächer, und 3600 cm^{-1} nimmt an Stärke zu.

Indem wir die vorliegenden Resultate mit denjenigen vergleichen, welche andere Autoren bei einer Temperaturänderung des Wassers erhielten, nehmen wir an, daß die beiden Wasserbanden mit der kleineren Frequenz den höheren Polymeren des Moleküls H_2O angehören. Auch nach Gerlach[1]) und Hatley, Dillon und Callihan[2]) erzeugt die Verdünnung eine Verminderung der Frequenz der Wasserbanden.

Die Bande 3550 cm^{-1} der Überchlorsäure, welche sich dagegen bei der Verdünnung nach höheren Frequenzen verschiebt, gehört, obwohl sie in das Gebiet der Banden des wässerigen Lösungsmittels fällt und diesen ähnlich ist, dennoch nicht dem Wasser an.

Es ist bekannt, daß Volmer[3]) in dem festen Monohydrat der Überchlorsäure mittels Röntgenstrahlenanalyse die Gruppe $(H_3O)^+$ (Hydroxoniumion) nachgewiesen hat und daß die Existenz dieser Gruppe in konzentrierten Lösungen auch von Hantzsch[4]) und Grimm[5]) angenommen wurde. Theoretisch berechnet Hund[6]), daß das H_2O-Molekül eine Affinität von 8 Volt für ein Proton hat.

Wir glauben, daß die Bande bei 3550 cm^{-1} der gesättigten Überchlorsäure vom Hydroxoniumion herrührt.

Wenn wir diesem Ion die Struktur des NH_3-Moleküls zuschreiben, so muß seine charakteristische Ramanfrequenz in die Nähe jener von NH_3 fallen. Dies wurde durch den Ramaneffekt bei 3300 cm^{-1} gefunden[7]). Außerdem muß die Frequenz der $(H_3O)^+$-Gruppe geringer sein als jene der H_2O-Moleküle, weil das zugefügte Proton die Bindung des Sauerstoffs mit den beiden Wasserstoffatomen lockert.

Die beiden Bedingungen sind von der Bande 3550 cm^{-1} erfüllt.

Sie verschiebt sich nach höheren Frequenzen, d. h. nach der ersten Wasserbande (3600 cm^{-1}), wenn durch die Verdünnung die Bindung des

---

[1]) W. Gerlach, Phys. ZS. **31**, 695, 1930.
[2]) C. C. Hatley, A. Dillon u. D. Callihan, Phys. Rev. **38**, 909, 1931.
[3]) M. Volmer, Ann. d. Chem. **440**, 200, 1924.
[4]) A. Hantzsch, ZS. f. phys. Chem. **134**, 406, 1928.
[5]) H. G. Grimm, ZS. f. anorg. Chem. **38**, 268, 1929; ZS. f. Elektrochem. **31**, 474, 1925.
[6]) F. Hund, ZS. f. Phys. **32**, 1, 1925.
[7]) A. Carrelli, P. Pringsheim u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **51**, 514, 1928; Cl. Schaefer, F. Matossi u. H. Aderhold, ZS. f. Phys. **65**, 289, 1930.

zugefügten Protons schwächer wird, und das Verhältnis zwischen Wasserstoff und Sauerstoff des H_2O-Moleküls kehrt in den normalen Zustand zurück.

Es scheint, daß diese Tatsache mit der Bildung von Polyhydroxoniumionen $[H(H_2O)_n]^+$ parallel läuft.

Die Bande 3590 cm^{-1} der Salze, welche zwischen 3600 cm^{-1} (H_2O) und 3550 cm^{-1} $(H_3O)^+$ liegt, zeugt in gleicher Weise von der Gegenwart von Polyhydroxoniumionen in der Salzlösung.

Auf die Existenz der $(H_3O)^+$- und $[H(H_2O)_n]^+$-Gruppen baut sich eine neue chemische Theorie der Säuren auf[1]), wonach die wässerigen Lösungen der Säuren Hydroxoniumsalze sind. Diese Theorie erhält durch die Resultate der vorliegenden Untersuchung eine bemerkenswerte physikalische Stütze.

Cagliari, Physikalisches Institut der K. Universität, April 1932.

---

[1]) H. Ley, in Geiger u. Scheel, Handb. d. Phys. Bd. XXI, S. 78ff. Berlin, Julius Springer, 1929.

Über die Auswirkung der (geordneten) Rekombination freier Ladungsträger und einen äquivalenten Effekt.

Von **H. A. Schwab** in München.

(Eingegangen am 25. Juli 1932.)

Auf der früher gewonnenen Basis wird eine Reihe bisher abseits stehender Beobachtungen — betreffend die Ausbreitung einer Explosion im elektrischen Felde, die elektrische Zündung und das spezifische Verhalten des Einschlußbogens — dem theoretischen Gesamtbild angegliedert.

1. Die Grundlage des Folgenden findet sich in den Darlegungen „Zur Theorie der Glimmentladung und des Niedervoltbogens“[1]), wie „Zur Theorie der Bogenentladung“[2]). Dabei sei im Hinblick auf die letztgenannte Arbeit hier die Vorwegnahme einer Berichtigung gestattet. Und zwar übermittelt Abschnitt 4, Absatz 1 dortselbst eine Auffassung, nach welcher die Phasenverschiebung zwischen Strom und Ionendichte für die Deformierung (Einsattelung) der Spannungs-Zeit-Kurve eines Wechselstrombogens verantwortlich scheint.

Diese (übermäßig gekürzte) Darstellung ist indessen unzutreffend. Naturgemäß wird die Einsattelung durch das resultierende Verhalten von E_g (als Ganzem) bestimmt, während der Teileinfluß der Ionendichte allein — mehr sekundärer Art — erst für die seinerzeit angeschlossenen Überlegungen in Betracht kommt.

2. Die energetische Seite der bisher gewonnenen Erkenntnis:

a) das System Elektron—Ion ist während der Dauer seines Rekombinationsvorganges einer Spannungsquelle vergleichbar, deren positiver Pol auf seiten des Ausgangsortes der negativen Ladung gelegen ist;

b) die innerhalb einer elektrischen Entladung insgesamt vor sich gehenden Rekombinationsvorgänge sind durch eine bevorzugte Orientierung (der A-Komponenten) ausgezeichnet;

c) jede so resultierende EMK hat — ihrer Richtung entsprechend — eine Verstärkung des Entladungsstromes zur Folge, unter gleichzeitigem Verbrauch eines Teils der frei werdenden Rekombinationsenergie;

bietet nun eine weitere Prüfungsmöglichkeit an Hand verschiedener — gleichzeitig ihre Erklärung findender — Experimentalergebnisse. Und zwar müßte als Folge der Unabhängigkeit des Ganzen von der Herkunft der Ladungsträger, bzw. von der Art der Ionen*bildung*, die Energieabfuhr durch

[1]) H. A. Schwab, ZS. f. Phys. **75**, 823, 1932.
[2]) H. A. Schwab, ebenda **75**, 829, 1932.

den Entladungsstrom sich auch für chemische Umsetzungen in Gasentladungen bemerkbar machen, insoweit dabei eine vorübergehende Bildung freier Ladungsträger während und als Folge des chemischen Vorganges angenommen werden kann. Dieser Bedingung würden z. B. alle jene Reaktionen Genüge leisten, zu deren Einleitung die Ionisierung zum mindesten eines Ausgangsproduktes erforderlich ist.

Das Resultat hätte sich in doppelter Weise zu offenbaren: Einmal durch die Energieverminderung auf der einen Seite (ähnlich der früher besprochenen Beeinflussung des Wiedervereinigungsleuchtens), und durch die Verstärkung des Entladungsstromes andererseits, für welche ebenfalls ein Parallelbeispiel in der Ausbildung des negativen Anteils der anodischen Gegen-EMK Duddells bereits gegeben wurde.

3. Eine besondere Eignung zur Feststellung des verlangten Effektes besitzen dabei explosionsartig verlaufende Reaktionen, da dieselben durch Beobachtung ihrer Fortpflanzungsgeschwindigkeit eine einfache und doch empfindliche Messung des während der Umsetzung frei (d. h. für die Fortpflanzung verfügbar) werdenden Energiebetrages (bzw. seiner Änderung) gestatten. Stellt man sich insbesondere auf den Boden modernster Anschauung, wie er durch die Aufdeckung der „Kettenreaktionen" gewonnen wurde, so verlangt die besprochene Energieentziehung einen — im Vergleich zur unbehinderten Explosion — vorzeitigen Kettenabbruch. In anschaulicher Weise ergibt sich der Abbruch einer Kette dann, wenn gemäß der räumlichen Lage der gerade beteiligten Ladungsträger die entzogene Energie einen bestimmten Wert überschreitet. *Die notwendige Folge ist aber eine Herabminderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion innerhalb (bzw. beim Passieren) einer elektrischen Entladung.* In Parallele hierzu steht die negative Katalyse durch Beimengungen, soweit sie letzten Endes auf das Konto „Energieabfuhr" gebucht werden kann, wie auch (für den Fall der Explosionsfortleitung innerhalb eines Rohres) die Wirkung eines verringerten Rohrdurchmessers oder gar eines in den Weg gestellten Drahtnetzes.

Dabei ist indessen zu beachten, daß — als verantwortlich für die Energieentziehung und den Energietransport — die Dichte des Entladungsstromes an erster Stelle auch für den Erfolg maßgebend ist. Grundsätzlich falsch wäre es also, eine kleinere Fortpflanzungsgeschwindigkeit während des Durchganges einer beliebigen Explosion durch ein elektrostatisches Feld zu erwarten. Jede so getroffene Anordnung wird vielmehr versagen, wenn eine nennenswerte Leitfähigkeit des benutzten Gemisches während der Umsetzung nicht besteht.

4. Derartige Versuche beschreibt nun Malinowsky[1]) in dem letzten Teil der unten genannten Arbeit. Danach hat sich ergeben, daß nicht nur die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion eines Benzin-Luft-Gemisches beim Passieren eines elektrischen Feldes verringert, sondern darüber hinaus — gerade noch bei der maximal erreichbaren Stromstärke — *ein völliges Verlöschen der Explosion erzielt wird.*

Die Versuche wurden auch von Haber[2]) in etwas abgeänderter Form wiederholt und dabei wesentliche Ergebnisse hinzugefügt. Hier findet sich der oben theoretisch geforderte Zusammenhang mit der Leitfähigkeit des Gasgemisches (während der Umsetzung) vollauf bestätigt. *Nur verhältnismäßig gut leitende Gemische zeigen eine Feldwirkung.*

5. Einen noch mehr hervortretenden Erfolg versprechen naturgemäß solche Anordnungen, welche unter verringertem Druck die Ausbildung einer kräftigeren Entladung gestatten.

Hierher gehören vermutlich alle Beobachtungen aus denen hervorgeht, daß *explosible* Gemische innerhalb einer Glimmentladung in erheblichem Maße umgesetzt werden können, ohne gleichzeitig eine sich ausbreitende Explosion zur Folge zu haben. Derartige Versuche beschreiben zum Beispiel Güntherschulze[3]) und Finch und Cowen[4]). Für die Einleitung der Reaktion ist dabei die erhöhte Stoßwirkung der freien Elektronen wesentlich, während das Ausbleiben der thermischen Zündung — *trotz eines normalerweise hierzu ausreichenden Umsatzes* — in der besprochenen Energieentziehung begründet sein dürfte. Die Notwendigkeit einer solchen Begründung läßt sich um so weniger umgehen, als die Erkenntnis gesichert wurde, daß der größte Teil des erzielten Umsatzes in dem verhältnismäßig kleinen Raum der kathodischen Entladungsteile vor sich geht.

6. Wohl den bündigsten Beweis für das Gesagte liefert indessen die *Funkenzündung* explosibler Gemische in ihrer Abhängigkeit von der Entladungsstromstärke. Auch hier tritt neben die einleitende Wirkung des Elektronenstoßes, als spezifisch für die elektrische Zündung, die kettenverkürzende Wirkung der Energieentziehung durch die Entladung und verlangt — innerhalb gewisser Grenzen — eine umgekehrte Abhängigkeit der Zündungswahrscheinlichkeit von der Entladungsstromstärke bzw. *eine kleinere Zündsicherheit für die heftigere Entladung.* Innerhalb gewisser Grenzen

---

[1]) A. E. Malinowsky, Journ. chim. phys. **21**, 469, 1924.
[2]) F. Haber, Berl. Ber. (Phys.-math. Kl.) 1929, S. 162, Nr. XI.
[3]) A. Güntherschulze, ZS. f. Elektrochem. **30**, 386, 1924.
[4]) G. I. Finch u. L. G. Cowen, Proc. Roy. Soc. London (A) **111**, 257, 1926; **116**, 529, 1927.

deswegen, weil einerseits unter einer bestimmten Stromdichte ein Umsatz überhaupt nicht stattfindet, andererseits bei ständig wachsender Stromdichte schließlich — zufolge über die Zeit integrierter, sekundärer Wirkungen — eine Zündung erzielt wird, wie dies auch für die oben genannten Reaktionen innerhalb der Glimmentladung zutrifft. Die Verhältnisse jenseits dieser Grenzen interessieren hier jedoch nicht.

Von entscheidender Bedeutung sind nun die bisher theoretisch völlig ungeklärten, von Terada und Yumuto[1]) mitgeteilten Beobachtungen. Danach ergibt sich — unter sonst gleichen Verhältnissen — *ein Ausbleiben der Zündung nach Anbringung einer Parallelkapazität zur Funkenstrecke und ein Wiederauftreten der Zündung bei weiterer Hinzufügung eines Vorschaltwiderstandes*, trotzdem der *nicht* zündende Funke — in Bestätigung der theoretischen Notwendigkeit — sich auch äußerlich als die kräftigere Entladung dokumentierte.

7. Endlich möge noch die bekannte Tatsache Erwähnung finden, wonach die Leitfähigkeit in der Verbrennungszone, bzw. Reaktionszone, weit größer ist als diejenige der austretenden, annähernd gleich heißen Gase. Dabei ist der Übergang ein durchaus sprunghafter [vgl. Epstein und Krassa[2])].

Wenn auch gegen die bisherige Erklärung: unterschiedlicher Ionisierung in Abhängigkeit von der Gegenwart frisch gebildeter Umsetzungsmoleküle, wie auch leicht ionisierbarer Zwischenprodukte, höchstens die zu erwartende Ausbreitung der einmal gebildeten Ladungsträger durch Diffusion geltend gemacht werden kann, so ist doch bemerkenswert, daß eine innerhalb der Umsetzungszone in der geschilderten Weise sich ausbildende EMK naturgemäß auch eine Erhöhung der scheinbaren Leitfähigkeit bewirkt, die beim Übergang in benachbarte Gebiete ebenfalls plötzlich verschwindet.

8. Ein Einwand bleibt zu entkräften; insofern als die gemachte Voraussetzung der vorübergehenden Bildung *freier* Ladungsträger durch den chemischen Vorgang nicht ohne weiteres für alle genannten Beispiele als zutreffend angesehen werden kann. Der betonten Notwendigkeit steht indessen ein völlig äquivalenter Vorgang zur Seite. Es ist dies die *Umlagerung* (nicht freier) Ladungsträger unter Wahrung der übrigen Voraussetzungen.

Jeder chemische Vorgang läßt sich aber als eine solche Umlagerung auffassen, gleichwertig einer Verschiebung gegensätzlicher Ladungen relativ

[1]) T. Terada u. K. Yumoto, Proc. Imp. Acad. Tokyo **4**, 467, 1928.
[2]) F. Epstein u. P. Krassa, ZS. f. phys. Chem. **71**, 28, 1910.

zueinander, deren treibende Kraft nach wie vor *nicht* in der Entladung begründet ist. Der (primäre) Einfluß der letzteren besteht vielmehr, genau wie für die Rekombination freier Elektronen mit positiven Ionen, wieder in einer bevorzugten Orientierung der auch jetzt separierbaren A-Komponenten.

Ein wesentlicher, das Ergebnis aber nicht beeinträchtigender Unterschied findet sich nur in der strengeren Ursache der orientierenden Wirkung. An die Stelle der (für die Rekombination maßgebenden) Strömungsgeschwindigkeit tritt jetzt die Rückwirkung der Energieentziehung auf die Molekülbildung, welch letztere — entsprechend dem exothermen Charakter des Vereinigungsvorganges — bevorzugt unter *Energieabgabe* dann vollendet wird, wenn die resultierende EMK eine Verstärkung des Entladungsstromes bewirkt, nicht aber umgekehrt unter gleichzeitiger Energieaufnahme.

9. Die Bedeutung dieser Auswirkung für die Entladung zeigt ein anderes Beispiel: *das spezifische Verhalten des Einschlußbogens.*

Wie bekannt, erfordert der Betrieb des letzteren — verglichen mit einem offenen Bogen gleicher Länge und Stromstärke — einen zusätzlichen Spannungsaufwand. Der Mehrbetrag (ΔE) ist für mittlere Stromstärken und Bogenlängen annähernd konstant und ergibt sich nach Stockhausen[1]) zu etwa 7,5 Volt ($I = 6$ Amp.).

Dieses Verhalten war zu erwarten, da nach dem Vorstehenden der innerhalb des offenen Bogens vor sich gehende Verbrennungsvorgang (Kohlenabbrand) *eine Verstärkung des Entladungsstromes zur Folge haben muß.* Insbesondere ergibt sich unter Benutzung der bekannten Daten für den Abbrand pro Amperestunde (a) = 0,8 g und den Heizwert der Reinkohleelektroden (h) = 8000 kcal/kg eine stündlich frei werdende Bildungswärme (w) gemäß der Gleichung

$$w = a \cdot I \cdot \frac{h}{1000} = 0{,}8 \cdot 6 \cdot 8 = 38{,}4 \text{ kcal},$$

oder

$$w = 45 \text{ Wattstunden}.$$

In wohl mehr als zufälliger Übereinstimmung findet sich aber der stündliche Zusatzverbrauch (w') des Einschlußbogens ebenfalls zu

$$w' = \Delta E \cdot I \cdot t = 7{,}5 \cdot 6 \cdot 1 = 45 \text{ Wattstunden}.$$

---

[1]) K. Stockhausen, Der eingeschlossene Lichtbogen, S. 63. Leipzig 1907.

Dabei liegt nahe, entsprechend dem stärkeren Abbrand der positiven Kohle, den Hauptanteil des gefundenen Betrages zur Überwindung eines erhöhten Anodengefälles anzusetzen; eine Folgerung, die gleichfalls durch das Experiment [vgl. Mathiesen[1])] bestätigt wird.

In Zusammenfassung ergibt sich das interessante Resultat, daß vom entladungstechnischen Standpunkt aus *der Einschlußbogen sozusagen die Normalform, der frei brennende Bogen hingegen eine durch chemische Vorgänge wesentlich unterstützte Entladung darstellt*[2]).

München, im Juli 1932.

---

[1]) W. Mathiesen, Untersuchungen über den elektrischen Lichtbogen, S. 147. Leipzig 1921.

[2]) Darüber hinaus vermindert sich für den Bogen in Sauerstoff — bei einem zusätzlichen Abbrand von 2,8 g/Amperestunde — die erforderliche Brennspannung um weiterhin $\frac{2,8}{0,8} \cdot 7,5 = 26,3$ (beob.: 26) Volt; vgl. Mathiesen, a. a. O., S. 37.

Einheitliche Feldtheorie der Gravitation und der Elektrizität.

Von **Paolo Straneo** in Genua.

(Eingegangen am 1. August 1932.)

Aufstellung des Problems. Die Einsteinsche Gravitationstheorie entwickelte sich in einem Riemannschen Raume, wo bekanntlich jeder Begriff von Fernparallelismus fehlt.

Außerdem enthielten ihre Hauptgleichungen:

$$G_{jk} - \tfrac{1}{2} G g_{jk} = -\varkappa T_{jk}, \qquad j, k = 1, 2, 3, 4 \tag{1}$$

neben den rein-geometrischen Größen der linken Seite, noch den physikalisch zu deutenden rechtsstehenden Tensor.

Daraus folgten die zwei Hauptmängel der Gravitationstheorie, nämlich ihre Beschränktheit auf einzelne zusammenhanglose infinitesimale Gebiete der Raumzeit und ihre Gründung auf ein nicht rein-geometrisches Gesetz, mit der daraus folgenden Ausschließung einer wahren vollständigen geometrischen Synthese der (makroskopischen) mechanischen Erscheinungen.

Die Erweiterung zu einer entsprechenden Theorie der gesamten physikalischen Phänomene wurde bis 1928 nur in dem Sinne aufgefaßt, eine prinzipiell analoge einheitliche Theorie der Gravitation und der Elektrodynamik aufzubauen.

Erst in diesem Jahre versuchte Einstein eine einheitliche Theorie im Sinne *nicht nur einer Erweiterung, sondern auch einer gleichzeitigen Vervollkommnung der Gravitationstheorie* durchzuführen. Insbesonders durfte die neue Theorie keine physikalischen Größen enthalten, die nicht auch durch fundamentale geometrische Elemente darstellbar sein sollten.

Der Kürze halber werden wir die erste Auffassung des einheitlichen Problems als die Weylsche, die zweite als die Einsteinsche bezeichnen.

In jedem Falle soll die Raumzeit als ein Kontinuum höherer Natur als das Riemannsche aufgefaßt werden. Wir werden es, wie die Mehrzahl unserer Vorgänger, noch zwischen den sogenannten zusammenhängenden Räumen suchen.

Rein-geometrische Vorbemerkungen[1]). Der allgemeinste metrische Zusammenhang kann durch die Form:

$$L^i_{jk} = \left\{ \begin{matrix} i \\ jk \end{matrix} \right\} + a^i_{jk} + \Omega^i_{jk} \qquad [5{,}2 \text{ und } 5{,}9] \quad (2)$$

gedeutet werden, wo a und Ω in den Indizen j, k bzw. symmetrische und antisymmetrische Tensoren dritter Stufe darstellen.

Da die Anwesenheit des symmetrischen Tensors a immer eine störende Homotätiekrümmung mit sich bringt, so versuchen wir uns an den einfacheren Zusammenhang

$$L^i_{jk} = \left\{ \begin{matrix} i \\ jk \end{matrix} \right\} + \Omega^i_{jk} \qquad (3)$$

zu halten. Wie bekannt, läßt sich Ω als Torsionstensor interpretieren.

Der entsprechende Krümmungstensor läßt sich schreiben [5,3, 5,15 und 6,2]

$$L^i_{jkl} = R^i_{jkl} + \Omega^i_{jkl} = R^i_{jkl} + \Omega^i_{jl,k} - \Omega^i_{jk,l} + \Omega^h_{jl}\Omega^i_{hk} - \Omega^h_{jk}\Omega^i_{hl}, \quad (4)$$

wo R den Riemannschen Tensor mit vier Indizes und das Zeichen „ , “ die gewöhnliche kovariante Ableitung (mit Bezug auf das g) bedeuten.

In jedem Kontinuum sind die notwendigen und hinreichenden Bedingungen für die Möglichkeit einer Fernvergleichung von Richtungen und Längen von Segmenten, wie wohl bekannt:

1. $L^i_{jkl} \equiv 0$ (Bestehen des absoluten Parallelismus),
2. $g_{jk|l} \equiv 0$ (Invarianz des kovarianten Maßes),

wo mit dem vertikalen Strich „ | “ die kovariante Ableitung in bezug auf den Zusammenhang angedeutet ist.

In dem besonderen Falle unseres Zusammenhangs (3), entspricht der zweiten Bedingung, wie leicht zu verifizieren, die folgende:

$$\Omega_{ijk} + \Omega_{jik} = 0, \qquad [12, 22] \quad (5)$$

welche mit der Annahme der in allen Indizen vollständigen Antisymmetrie des Tensors Ω völlig äquivalent ist. Dies hat zur Folge, daß alle Komponenten der Ω mit zwei gleichen Indizes identisch verschwinden müssen.

Mit anderen Worten, unser Kontinuum wird durch die Form (3) des Zusammenhanges, mit den ergänzenden Bedingungen der *totalen* Antisymmetrie des Torsionstensors Ω und des Verschwindens des Krümmungstensors (4) charakterisiert.

---

[1]) Was die Bezeichnungen betrifft, so halten wir an der „Non riemannian Geometry“ von Eisenhart fest. Die ohne andere besondere Angaben zwischen eckigen Klammern gegebenen Zahlen deuten Gleichungen dieses Werkes an.

Es ist nun leicht zu zeigen, daß unter solchen Bedingungen folgende Identitäten bestehen müssen:

$$0 \equiv \Omega^i_{jl,k} - \Omega^i_{jk,l} - \Omega^i_{kl,j} + \Omega^h_{jl}\Omega^i_{hk} - \Omega^h_{jk}\Omega^i_{hl} - \Omega^h_{kl}\Omega^i_{hj}, \quad [12, 23] \quad (6)$$

wodurch Gleichung (4) in die wichtige Beziehung

$$0 \equiv R^i_{jkl} + \Omega^i_{kl,j} + \Omega^h_{kl}\Omega^i_{hj} \quad [12, 24] \quad (7)$$

übergeht.

Wir wollen endlich noch erwähnen, daß aus eingehenden Studien Cartans[1]) bekannt ist, daß der Torsionstensor eines vierdimensionalen mit dem Zusammenhang (3) behafteten Kontinuums sich in folgende irreduzible Tensoren mit den

(4) Komponenten Ω^i_{ik},

(16) „ $\Omega_{ijk} - \Omega_{jki}$, $\Omega^i_{ik} - \Omega^l_{lk}$ (nicht addieren),

(4) „ $B_{ijk} = \Omega_{ijk} + \Omega_{jki} + \Omega_{kij}$ $(i \neq j \neq k = 1, 2, 3, 4)$

zerlegen läßt. Aber aus der Bedingung (5) folgt das identische Verschwinden der zwei ersten irreduziblen Tensoren, während der dritte den Ausdruck $B_{ijk} = 3\,\Omega_{ijk}$ $i \neq j \neq k = 1, 2, 3, 4$ annimmt.

Der Zusammenhang selbst wird folglich durch die Form

$$L^i_{jk} = \left\{ \begin{matrix} i \\ jk \end{matrix} \right\} + \frac{1}{3} B_{ljk} g^l \quad (i \neq j \neq k = 1, 2, 3, 4) \quad (3')$$

ausdrückbar sein.

Physikalische Betrachtungen. Nun sollten wir, wie bei den bisherigen Versuchen im allgemeinen geschehen ist, zwischen den geometrischen Elementen unseres Kontinuums noch eine oder mehrere verträgliche und zweckmäßige Beziehungen einführen, um ihnen dann die Rolle des physikalischen Grundgesetzes erteilen zu können.

Dies ist aber unmöglich, weil nunmehr schon alles bestimmt ist.

Merkwürdigerweise aber genügt das System der Gleichungen (7) schon von selbst der von uns gewünschten Forderung. Mit anderen Worten, dasselbe System von Gleichungen, welches das allgemeinere Kontinuum (3) so beschränkt, daß in ihm die Messungen von Richtungen und von Längen den gewöhnlichen Sinn behalten können, liefert uns ohne weiteres eine formale Darstellung unserer ganzen makroskopischen Physik!

Dies ist leicht einzusehen.

Zunächst bemerken wir, daß die 16 Gleichungen (7) mit der kovarianten Bestimmung der Feldvariablen (den zehn g_{jk} und den vier Ω^i_{jk}) verträglich

[1]) E. Cartan, Ann. de l'Ecole Normale supérieure 1925.

sind; denn es bestehen zwischen ihnen gerade sechs Identitäten, so daß die bekannte relativistische Forderung:

Zahl der Gleichungen — Zahl der Intentitäten = Zahl der Feldvariablen — 4

gewährleistet ist.

Dann bemerken wir noch, daß durch Verschiebung der Indizen i, l die Gleichungen (7) in die Gleichungen

$$R_{jk} = \Omega^h_{ij}\Omega^i_{hk} \tag{8}$$

übergehen, aus welchen sofort die Gleichungen $R_{jk,\,l} = 0$ [12, 26] folgen, d. h. Gleichungen, denen die Einsteinschen Räume bekanntlich genügen müssen.

Die Gleichungen (8) können auch in der Form geschrieben werden

$$R_{jk} - \tfrac{1}{2} R g_{jk} = (\Omega^h_{ij}\Omega^i_{hk} - \tfrac{1}{4}\Omega^h_{il}\Omega^{il}_h g_{jk}) - \tfrac{1}{4}\Omega^h_{il}\Omega^{il}_h g_{jk}, \tag{9}$$

wo das letzte Glied anschaulich die Rolle des langgesuchten Gravitationstensors spielen kann.

Außerdem gehen dieselben Gleichungen (7) durch Verschiebung der Indizen i, j in die Gleichungen

$$\Omega^i_{jk,\,i} = 0, \tag{10}$$

über, welche den Maxwellschen Gleichungen in Riemannschen Räumen vollständig äquivalent sind.

Wir wissen nämlich, als Folge eines allgemeineren Theorems, daß, wenn bei schiefsymmetrischen Tensoren Divergenzgleichungen vom Typus (10) bestehen, dann auch Gleichungen vom Typus

$$\Omega^{ijk} = X^{ijkl}{}_{,\,l} \tag{11}$$

gelten müssen, und ferner, daß sie immer in die Form

$$\Omega^{ijk} = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^l} \{\sqrt{g} X^{ijkl}\} \tag{12}$$

gebracht werden können. Dabei stellt X^{ijkl} einen schiefsymmetrischen Tensor vierter Stufe mit sechs unabhängigen Komponenten dar, was in ganz zwangloser Weise zur Deutung desselben als Tensor der elektromagnetischen Kräfte in Verbindung mit der gleich ungezwungenen Deutung des Tensors Ω^{ijk} als Viererstromvektor führt. Somit werden die Gleichungen (12) identisch mit der bekannten Form der Maxwellschen Gleichungen

$$J^k = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^l} \{\sqrt{g} F^{kl}\}. \tag{13}$$

Wir möchten noch erwähnen, daß der Zusammenhang (3) dieselbe Geodätische wie der Riemannsche hat; so daß die Punkt- und Strahlenbahnen in der neuen Raumzeit genau denjenigen der allgemeinen Relativitätstheorie entsprechen. Somit bleiben in der dargelegten Theorie z. B. die Drehungen der Perihelien, die Ablenkungen der Lichtstrahlen usw. völlig erhalten.

Schließend bemerken wir noch, daß die langgesuchte *einfache Lösung* des Weylschen Problems durch eine zweckmäßige Erweiterung des Riemannschen Zusammenhanges mittels eines durch die Komponenten eines Vektors ausgedrückten Tensors in dieser Theorie als ganz spezieller Fall enthalten sein muß. Jene Lösung entspricht, wie leicht zu verifizieren ist, in der Tat folgender einfachen Spezialisierung des Tensors B [z. B. im Ausdruck (3′)]

$$B_{ijk} = \varepsilon_{ij}\,\psi_k + \varepsilon_{jk}\,\psi_i + \varepsilon_{ki}\,\psi_j, \tag{14}$$

wo mit ε_{jk} die kovarianten Komponenten eines E-Tensors zweiter Ordnung bezeichnet sind, die bekanntlich für unterschiedliche Indizen je nach der Klasse der Permutation die Werte $\pm\sqrt{g}$ haben, und für zusammenfallende Indizes Null sind.

Berichtigung.

Zu der Arbeit: Quarz-Doppel-Monochromator und Vario-Illuminator mit Spiegeln (statt Linsen) für das Gebiet von 0,2 bis 3 μ[1]). Von C. Leiss:

Statt mμ ist in der Arbeit überall, auch in der Überschrift, μ zu setzen.

[1]) ZS. f. Phys. **77**, 412—414, 1932.

Autorenregister.

Bernstein, Felix. Verallgemeinertes Galtonbrett zur Durchführung von Funktionaltransformationen. S. 104.

Bethe, H. und Fermi, E. Über die Wechselwirkung von zwei Elektronen. S. 296.

Beunes, A. s. Ornstein, L. S.

Beyerlein, Fr. Über langsame Quecksilber-Ionenstrahlen. S. 632.

Blochinzev, D. s. Tamm, Ig.

Böggild, J. Intensitätsmessungen im kontinuierlichen Röntgenspektrum. S. 100.

Braunbek, Werner. Über Massendefekt und Bindungsenergie des Neutrons. S. 534.

Brinkman, H. s. Ornstein, L. S.

Bruin, T. L. de. Über das zweite Funkenspektrum des Neons, Ne III. S. 505.

Casimir, H. Bemerkung zur Theorie der Störungen in Hyperfeinstrukturen. S. 811.

Claus, B. Versuche an unter Einwirkung von elektrischen Wechselfeldern schwingenden Flüssigkeiten. S. 553.

Datta, Arun. K. Über eine quantitative Untersuchung der Absorptionsspektren von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff. S. 404.

Deutschbein, Otto. Die Deutung der linienhaften Emissions- und Absorptionsspektren der Chromphosphore. S. 489.

Didlaukis, M. Zur Wanderungsgeschwindigkeit von Elektronen. S. 352.

Diebner, K. Das Ionisationsvermögen künstlicher H-Strahlen. S. 581.

Fermi, E. s. Bethe, H.

Fokker, A. D. und Gorter, C. J. Die Kraftwirkungen zwischen bewegten Ladungen. S. 166.

Genard, J. Über die Auslöschung der Fluoreszenz des Joddampfes durch hohe magnetische Felder. S. 791.

Glocker, R. Quantenphysik der biologischen Röntgenstrahlenwirkung. S. 653.

Göler, Frhr. v. und Sachs, G. Zur Kinetik von Kristallisationsvorgängen. S. 281.

Görlich, P. und Lau, E. Quantitative Messungen mit dem Multiplexinterferenzspektroskop. S. 746.

Gorter, C. J. s. Fokker, A. D.

Grassmann, Peter. Der Ramaneffekt wässeriger Nitratlösungen. S. 616.

Güntherschulze, A. und Keller, F. Die Abhängigkeit der Helligkeit des Elektronenstoßleuchtens des Calciumwolframates von der Energie der stoßenden Elektronen. S. 528.

— — Der Normalgradient der Gase. (Supraleitung in Edelgasen.) S. 703.

— und Schnitger, Herbert. Mindeststromstärke des normalen Kathodenfalles und der positiven Raumsäule. S. 333.

Haringhuizen, P. J. s. Ornstein, L. S.

Hecht, Karl. Zum Mechanismus des lichtelektrischen Primärstromes in isolierenden Kristallen. S. 235.

Hedfeld, K. und Lueg, P. Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens. S. 446.

Heil, Oskar. Messung der Lebensdauer von angeregtem NO_2. S. 563.

Heisenberg, W. Über den Bau der Atomkerne. I. S. 1.

Held, E. F. M. van der und Ornstein, L. S. Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit $2P - 1S$ des Natriums durch absolute Intensitätsmessungen an Flammen. S. 459.

Henrici, Adolf. Die Ultraviolettabsorption der Halogenderivate des Methans. S. 35.

Hilsch, R. Der Elektronenstoß an Kristallschichten zum Nachweis optischer Energiestufen. S. 427.

— und Pohl, R. W. Vergleich des photographischen Elementarprozesses in Alkali- und Silbersalzen. S. 421.

Hippel, A. v. Entgegnung auf die vorstehende Bemerkung von Herrn Walther. S. 277.

Hochberg, B. Über die gleichmäßige Verteilung der Beimengungen im Kristalle beim Tempern. S. 547.

Hönl, H. Eine Bemerkung zur Zerstrahlungshypothese der Materie. S. 317.

Holzer, W. Optische Untersuchung der Funkenzündung in Luft von Atmosphärendruck mittels des unterdrückten Durchbruchs. S. 676.

Hund, F. Berechnung der Elektronenverteilung in einer zweiatomigen Molekel nach der Methode von Thomas und Fermi. S. 12.

Jabłonski, A., Pringsheim, Peter und Rompe, R. Über die durch Absorption in den Na_2-Banden angeregte Banden- und Linienfluoreszenz des Natriumdampfes. S. 26.

Jensen, Hans. Die Ladungsverteilung in Ionen und die Gitterkonstante des Rubidiumbromids nach der statistischen Methode. S. 722.

Jones, E. G. s. Schüler, H.

Katalinić, Marin. Flüssigkeitsströmungen und Raumladung an Drahtelektroden im Wasser. S. 257.

Keller, F. s. Güntherschulze, A.

Klein, Emil. Zu A. Güntherschulze: Elektronen, Protonen und der sogenannte Elektromagnetismus. S. 415.

Kluge, W. und Rupp, E. Elektronenbeugung und lichtelektrische Wirkung an Alkalimetalloberflächen. Erster Teil. Arbeitsmethode. S. 82.

Kneser, H. O. und Zühlke, J. Einstelldauer der Schwingungsenergien bei CO_2 und N_2O. S. 649.

Krefft, Hermann. Über das Wiedervereinigungsspektrum der positiven Säule in Metalldämpfen mit Dublettserien. S. 752.

Kroll, Wolfgang. Ein Beitrag zur Theorie der thermoelektrischen Effekte. S. 322.

Kruithof, A. A. s. Ornstein, L. S.

Küstner, Hans. Eine Verbesserung des Filterdifferenzverfahrens zur Erzielung intensiver monochromatischer Röntgenstrahlen. S. 52.

Kussmann, A. und Seemann, H. J. Der Einfluß plastischer Verformung auf die Suszeptibilität dia- und paramagnetischer Metalle. S. 567.

Langseth, A. Feinstruktur von Ramanbanden. II. Das Ramanspektrum von Ammoniak in wässeriger Lösung. S. 60.

Lau, E. s. Görlich, P.

Leiss, Carl. Quarz-Doppel-Monochromator und Vario-Illuminator mit Spiegeln (statt Linsen) für das Gebiet von 0,2 bis 3 μ. S. 412.

— Berichtigung. S. 833.

Lengyel, B. Röntgenographische Untersuchungen über die Rolle des Kristallwassers in Zeolithen. S. 133.

Lenz, W. Über die Anwendbarkeit der statistischen Methode auf Ionengitter. S. 713.

Lichtenberger, F. Remanenz und Hysteresis der Magnetostriktion bei Nickel. S. 395.

Lueg, P. s. Hedfeld, K.

Lundquist, Osvald. Röntgenemissionsspektrum und chemische Bindung. I. Über Fluoreszenzanregung des $K\alpha_1\alpha_2$-Dubletts des Schwefels. S. 778.

Mäder, Martin. Reichweiten und Gesamtionisation von α-Strahlen in Gasen. S. 601.

Meyer, Herbert. Bemerkung. S. 138.

Möller, H. G. und Stoppel, R. Ausschläge elektrischer Natur bei kurzgeschlossenen Elektrometern. S. 246.

Mönch, G. und Willenberg, H. Notiz zur Ultrarot-Photographie. S. 170.

Murakawa, K. Bemerkung zu der Arbeit von H. Schüler und E. G. Jones: Hyperfeinstrukturen und Kernmomente des Quecksilbers. II. S. 699.

Nestle, Rudolf. Verdampfungserscheinungen an Quecksilberteilchen und ihr Einfluß auf die Messung des elektrischen Elementarquantums. S. 174.

Nikuradse, Alexander. Zur Deutung des Stromleitungsmechanismus in dielektrischen Flüssigkeiten bei hohen Feldern. S. 216.

Ollano, Z. Über den spektroskopischen Nachweis der Existenz des Hydroxoniumions $(H_3O)^+$. Ramaneffekt von Überchlorsäure und Perchloraten. S. 818.

Ornstein, L. S. s. Held, E. F. M. van der.

—, Brinkman, H. und Beunes, A. Prüfung der Comptonschen Bogentheorie durch Messung der Bogengastemperatur als Funktion des Druckes. S. 72.

— und Haringhuizen, P. J. Optische Bestimmung der Temperatur in Entladungsröhren. S. 788.

— und Kruithof, A. A. Ein Versuch über die Rekombination von Wasserstoffatomen an metallischem und oxydiertem Nickel. S. 287.

Piatti, Luigi. Über das plastische Grenzverhalten des unter Wasser zugbeanspruchten natürlichen Steinsalzes. S. 401.

Plümer, Arnold. Über die Trägerbildungsspannung des Heliums. S. 356.

Pohl, R. W. s. Hilsch, R.

Prásnik, Leopold. Über den Ausbrennvorgang der im Vakuum geglühten Drähte. III. S. 127.

Pringsheim, Peter s. Jabłonski, A.

Prins, J. A. Einfluß der Abschirmung auf die Intensitäten der Röntgendiagrammlinien. S. 478.

— und Takens, A. J. Die Emissionsreihen im ultraweichen Röntgengebiet. S. 795.

Ray-Chaudhuri, D. P. Das Gesetz der Additivität für den Diamagnetismus. S. 271.

Rompe, R. s. Jabłonski, A.

Rupp, E. s. Kluge, W.

Ryde, Nils. Über den Starkeffekt im Argonspektrum. S. 515.

Sachs, G. s. Göler, Frhr. v.

Schaefer, H. Absolutmessung der Hochfrequenzleitfähigkeit von Flüssigkeiten bei 3 m Wellenlänge. S. 117.

Schäfer, Karl. Verdampfungserscheinungen an Quecksilbertröpfchen S. 198.

Schnitger, Herbert s. Günther-schulze, A.

Schüler, H. und Jones, E. G. Erwiderung auf die vorstehende Bemerkung Herrn Murakawas. S. 701.

— — Über Störungen von Hyperfeinstrukturtermen des Quecksilbers. S. 801.

Schütz, Wilhelm. Über die Magnetorotation zwischen den Zeemankomponenten. S. 437.

Schulwas-Sorokin, R. D. Über einen charakteristischen Temperaturpunkt bei Seignettesalzkristallen. S. 541.

Schwab, H. A. Über die Auswirkung der (geordneten) Bekombination freier Ladungsträger und einen äquivalenten Effekt. S. 823.

Seemann, H. J. s. Kussmann, A.

Selényi, P. Bemerkungen zu der Arbeit von R. Sewig: „Lichtelektrische Zellen mit dünnschichtigen Alkalikathoden". S. 420.

Sjögren, Karl. Über den Starkeffekt der Wasserstofflinien. S. 290.

Sommer, L. A. Über den langwelligen Teil des sichtbaren Spektrums des Nachthimmellichtes. S. 374.

Spielhagen, W. Die Empfindlichkeit der Nullinstrumente bei Brückenschaltungen zum Messen von Wechselspannungen. S. 346.

Spiwak, G. Über die Radiometerkräfte in verdünnten Gasen. S. 123.

Steudel, E. Atomzertrümmerungsversuche an Aluminium und Stickstoff. S. 139.

Steulmann, Gert. Die Dielektrizitätskonstanten einer Anzahl von Kaliumsalzen und Alkalihalogeniden. S. 114.

Stoppel, R. s. Möller, H. G.

Straneo, Paolo. Einheitliche Feldtheorie der Gravitation und der Elektrizität. S. 829.

Takens, A. J. s. Prins, J. A.

Tamm, Ig. und Blochinzev, D. Über die Austrittsarbeit der Elektronen aus Metallen. S. 774.

Tuwim, L. Über die Anwendungsgrenzen der mathematischen Theorien des vertikalen Zählrohreffekts der Höhenstrahlung und der Höhenstrahlungskoinzidenzen. S. 815.

Veldkamp, J. Einfluß des Gittertypus auf die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten. S. 250.

Wait, G. R. Das anomale Verhalten der magnetischen Permeabilität des Eisens in hochfrequenten Feldern. S. 695.

Walther, Alexander. Bemerkung zum Artikel von Herrn v. Hippel „Elektrische Festigkeit und Kristallbau". S. 275.

Weisskopf, V. Zur Theorie der Kopplungsbreite. S. 398.

Westphal, Wilhelm. Elementare wellentheoretische Ableitung der Abbildungsverhältnisse bei Hohlspiegeln und Linsen. S. 644.

Wieland, K. Absorptions- und Fluoreszenzspektren dampfförmiger Quecksilberhalogenide. II. $HgBr_2$ und $HgCl_2$. S. 157.

— — Berichtigung. S. 702.

Willenberg, H. s. Mönch, H.

Yao, Y. T. Über den inversen Starkeffekt bei den zweiten Gliedern der Hauptserien von Rubidium und Cäsium. S. 307.

Zanstra, H. Über die Umkehrung gewisser radioaktiver Prozesse. S. 391.

Zirkler, Joh. Paralipómena zur Glaskette Habers. S. 126.

Zühlke, J. s. Kneser, H. O.